

N° D'ORDRE

26

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

(Chimie générale)

PAR

MARCEL DUBIEN

INGÉNIEUR-CHIMISTE

1^{re} THÈSE. — Recherches sur les dérivés obtenus par l'action des composés organo-magnésiens sur la butylidène-acétone et sur son céto.

2^e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le *17 janvier 1924* ~~Novembre 1923~~ devant la commission d'examen.

MM. V. GRIGNARD *Président.*
R. LOCQUIN } *Examineurs.*
P. JOB }



LYON

1923



Digitized by the Internet Archive
in 2026

RECHERCHES SUR LES DÉRIVÉS OBTENUS

PAR

L'ACTION DES COMPOSÉS ORGANO-MAGNÉSIENS

SUR LA

BUTYLIDÈNE-ACÉTONE ET SUR SON CÉTOL

N° D'ORDRE

25

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

(Chimie générale)

PAR

MARCEL DUBIEN

INGÉNIEUR-CHIMISTE

1^{re} THÈSE. — Recherches sur les dérivés obtenus par l'action des composés organo-magnésiens sur la butylidène-acétone et sur son cétol.

2^e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le Novembre 1923 devant la commission d'examen.

MM. V. GRIGNARD *Président.*
R. LOCQUIN {
P. JOB { *Examineurs.*



LYON

—
1923

UNIVERSITÉ DE LYON — FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. DEPÉRET, *,  I., , Membre de l'Institut.

Assesseur

M. KOEHLER, *,  I., .



Professeurs honoraires

MM. VESSOT,  I. — R. DUBOIS, *,  I., . — GÉRARD, *, O.,  I., .

Professeurs titulaires

MM. GOUY, *, O.,  I., Membre de l'Institut; *Physique.*

X..., *Botanique.*

DEPÉRET, *,  I., , Membre de l'Institut, *Géologie.*

KOEHLER, *, O.,  I., , *Zoologie.*

OFFRET, *,  I., , *Minéralogie théorique et appliquée.*

LE VAYASSEUR,  I., *Calcul différentiel et intégral.*

DULAC, *,  I., *Mathématiques pures.*

MASCART, *,  I., , *Astronomie physique.*

GRIGNARD, *, O.,  I., , Correspondant de l'Institut, *Chimie générale.*

SIRE,  I., , *Mécanique rationnelle et appliquée.*

COUVREUR,  I., *Physiologie générale et comparée.*

MEUNIER, *,  I., *Chimie industrielle.*

COUTURIER,  I., , *Chimie agricole.*

Professeurs sans chaire

MM. VAUTIER,  I., *Physique.*

RIGOLLOT, *,  I., *Physique industrielle.*

VANEY, *,  I., *Zoologie.*

Maîtres de Conférences et Chargés de cours complémentaires

MM. RAY,  I., *Botanique.*

THOVERT, *,  I., , *Physique.*

LOCQUIN, *,  I., *Chimie générale.*

PIERRON,  I., *Chimie industrielle.*

RICHE,  I., *Géologie.*

JOB,  I., *Chimie physique.*

X..., *Astronomie.*

BONNET,  I., *Zoologie appliquée et Zootechnie.*

ROMAN,  I., *Géologie agricole.*

CHIFFLOT,  I., , *Botanique.*

X..., *Mathématiques.*

MAYET, *,  I., *Anthropologie.*

GUILLERMOND,  I., *Botanique agricole.*

PELOSSE,  A., *Sériciculture.*

CLÉMENT,  A., *Physiologie.*

DONCIEUX,  I., P. C. N. S.

Secrétaire

M. CLÈRE,  I.

A MES PARENTS

Faible témoignage d'affection et de gratitude.

A MON FRÈRE ANDRÉ

Bien affectueusement.

A M. LE PROFESSEUR V. GRIGNARD

Professeur de Chimie générale à la Faculté des Sciences de Lyon

Correspondant de l'Institut

Directeur de l'École de Chimie Industrielle

Hommage de profonde reconnaissance

RECHERCHES SUR LES DÉRIVÉS OBTENUS

PAR

L'ACTION DES COMPOSÉS ORGANO-MAGNÉSIENS

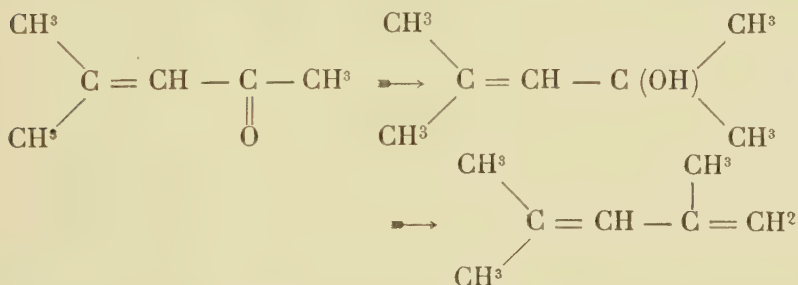
SUR LA

BUTYLIDÈNE-ACÉTONE ET SUR SON GÉTOL

INTRODUCTION

C'est en 1900 que M. Grignard, mettant à profit les merveilleuses aptitudes réactionnelles de ses composés organo-magnésiens, fit réagir l'iodure de méthyle-magnésium sur l'oxyde de mésityle ¹. Au lieu de l'alcool tertiaire attendu, il obtint par déshydratation : le diméthyl-2-4 pentadiène-2-4.

Quelques années plus tard, Fellenberg ² montrait que l'alcool, intermédiairement formé, pouvait être isolé.

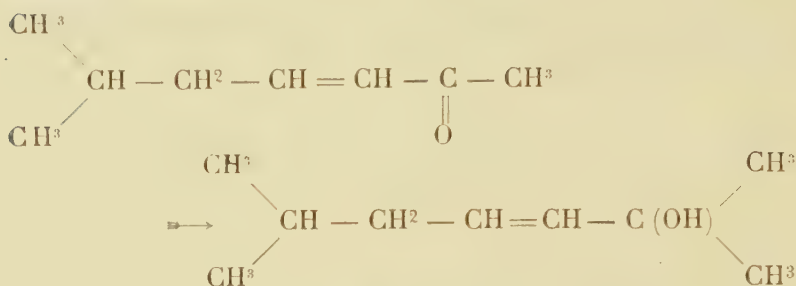


Continuant l'application de sa méthode de synthèse, M. Grignard par action de l'iodure de méthyle-magnésium sur la méthylhepté-

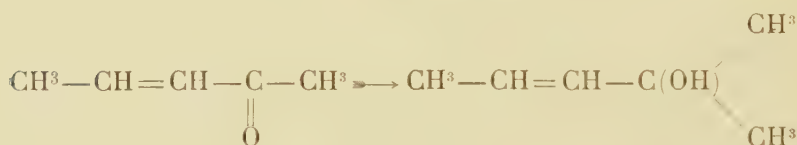
1. *C. R.*, 1900, t. 130, p. 1323.

2. *Berichte Chem. Gesell.*, 1904, t. 37, p. 3578.

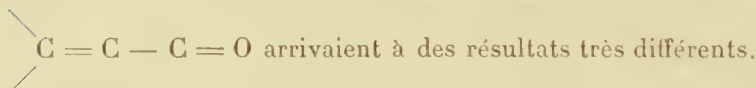
none synthétique¹ de Barbier et Bouveault, préparait le diméthyl-2-6 heptène-3 ol-2 :



En 1908, Gry, élève de M. Grignard, étudiait l'action des organo-magnésiens sur l'éthylidène-acétone² et obtenait toute une série d'alcools tertiaires éthyléniques :



Ces réactions étaient conformes au processus réactionnel normal des organo-magnésiens. Cependant, à peu près à la même époque, divers chercheurs étudiant l'action des composés magnésiens sur des corps contenant aussi le système conjugué :



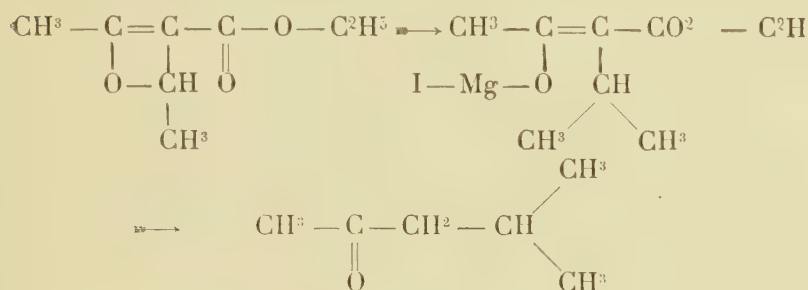
Il convient de mentionner en premier lieu la curieuse réaction donnée par l'éther éthylidène-acétylacétique. Pensant avoir bloqué le carbonyle de l'éther acétylacétique sous sa forme céto, en soudant au CH² central un radical éthylidène, M. Grignard fit réagir l'iodure de méthyle-magnésium sur l'éther éthylidène-acétylacétique³. Il ne lui fut pas possible d'isoler directement un

1. *Ann. Chim. et Phys.*, t. 35, p. 477.

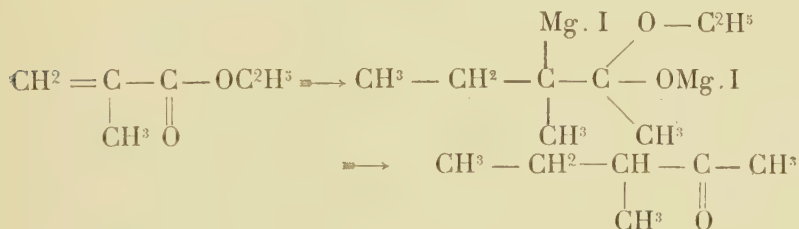
2. *Bull. Soc. Chim.*, 1908, t. 3 [4], p. 377.

3. *C. R.*, 1902, t. 134, p. 849.

produit défini, mais par saponification il obtint la méthyl isobutyl cétone. Cette réaction fut alors expliquée au moyen de la formule de Claisen qui attribuait à l'éther éthylidène-acétylacétique une forme oxyde interne :



Blaise et A. Courtot¹, par action de l'iodure de méthyle-magnésium sur le méthacrylate d'éthyle, isolèrent à côté de l'alcool tertiaire prévu, une petite quantité de cétone saturée, dont ils expliquèrent la formation en admettant la fixation d'une molécule de composé magnésien sur la double liaison :

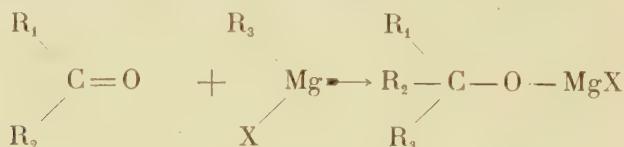


Dans une série de communications allant de 1904 à 1907, Kohler et ses élèves mentionnaient les résultats qu'ils avaient obtenus par une étude systématique de l'action des composés organo-magnésiens sur les cétones α - β éthyléniques². On

1. *C. R.*, 1905, t. 140, p. 370.

2. *Am. Chem. Journ.*, 1904, t. 31, p. 642 ; 1905, t. 33, p. 21 ; 1905, t. 33, p. 153 ; 1907, t. 38, p. 511.

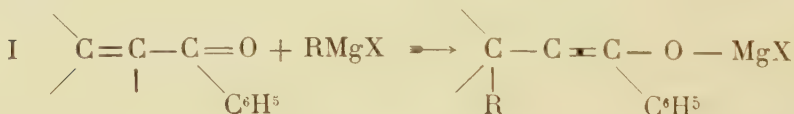
pouvait déduire de cette étude que les cétones α - β éthyléniques en $-\text{CO}-\text{CH}^3$ donnaient toujours la réaction normale :



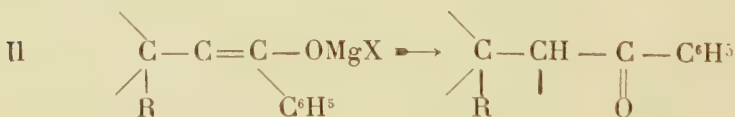
où R_1 représente un radical méthyle.

Les cétones en $-\text{CO}-\text{C}^6\text{H}_5$ se comportaient différemment, et donnaient une curieuse réaction d'addition qui fournissait finalement une cétone saturée, isomère de l'alcool tertiaire éthylénique que permet habituellement de préparer la réaction magnésienne classique.

Kohler se basant sur l'action du complexe magnésien obtenu, sur les chlorures d'acides, admettait que le composé organo-magnésien se fixait aux extrémités du système conjugué, formé par la double liaison éthylénique et le carbonyle :



on obtenait une forme énolique de cétone, qui au moment de la décomposition du magnésien se transposait en forme cétostable :

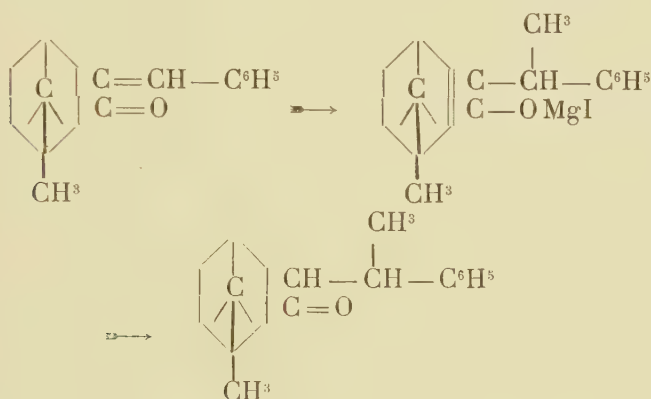


Kohler faisait remarquer que si le composé magnésien s'était simplement fixé sur la double liaison éthylénique :



on aurait un composé magnésien vrai, dans lequel — Mg X serait soudé directement au carbone ; ce complexe réagissant sur un chlorure d'acide devrait fournir un alcool tertiaire ou une cétone¹ ; or il n'en est rien, et l'on obtient un éther-sel de la forme énolique de cétone, ce qui est plus compatible avec la formule I.

C'est cette explication qui a été admise par Haller et Bauer², dans l'action de l'iodure de méthyle-magnésium sur le benzylidène-camphre ; en effet cette réaction donne non pas l'alcool tertiaire, mais une cétone saturée isomère.



Cette hypothèse paraît à l'heure actuelle parfaitement justifiée, car en dehors d'un récent travail de Lespieau³, et des expériences de Commanducci⁴ sur des dérivés du phényl éthylène, il n'existe pas de cas où la fixation d'un composé magnésien sur une liaison éthylénique ait été mise nettement en évidence⁵ ; d'ailleurs, dans les expériences de Commanducci il s'agit

1. *Am. Chem. Journ.*, 1904, t. 31, p. 644.

2. *C. R.*, 1906, t. 142, p. 971.

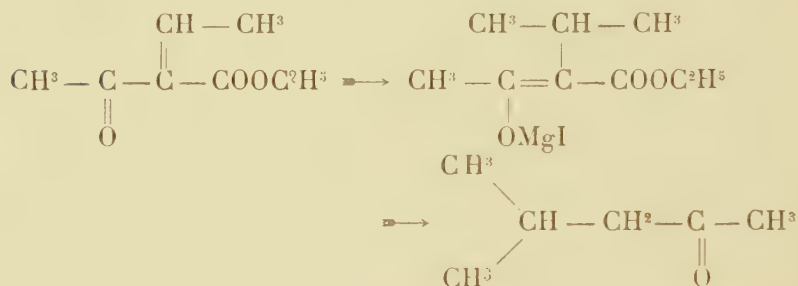
3. *C. R.*, 1921, t. 172, p. 1326.

4. *Chem., Centr.*, 1909 [1], p. 1486 et 1487 ; *Chem. Abstract.*, 1910 [4], p. 2264 et 2265.

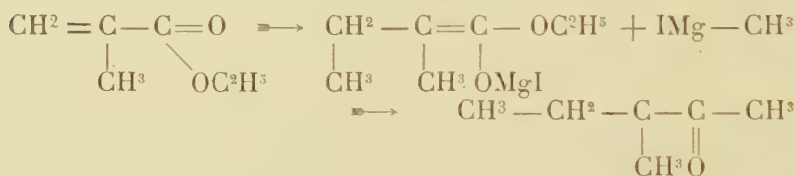
5. Blaise, *C. R.*, 1901, t. 132, p. 38 ; Gilman et Crawford, *Journ. of Am. Chem. Soc.*, 1923, p. 554.

plutôt de la substitution d'un hydrogène à caractère négatif par le radical — Mg X, que d'une véritable addition du magnésien sur la double liaison. En outre la fixation en 1-4 a le grand mérite de permettre l'interprétation de la plupart des réactions.

C'est ainsi que dans le cas de l'éther éthylidène-acétylacétique, l'hypothèse de la formule de Claisen a conduit précisément M. Grignard à la fixation en 1-4.



Dans le cas du méthacrylate d'éthyle on a de même :



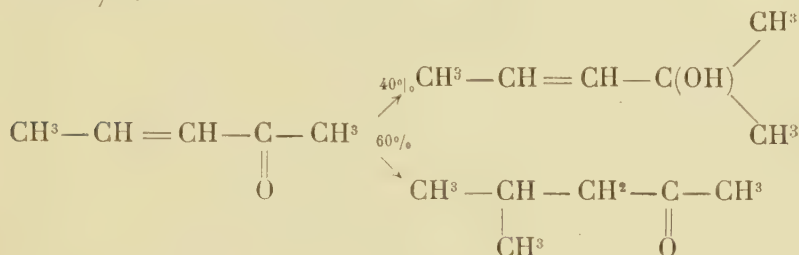
Quoi qu'il en soit, au sujet de ces diverses façons d'interpréter une même réaction, il semblait donc y avoir deux groupes parfaitement déterminés de cétones qui réagissaient différemment ; en 1905, Kohler pouvait ainsi résumer ses travaux ¹ : « *In the first paper it was shown that the reaction between substances of this type (C = C — C = O) and organic magnesium compounds varies in remarkable way with the atoms or groups in combination with the carbonyl group. The reaction is always one of direct addition, but in the case of aldehydes and of those*

1. Am. Chem. Journ., 1905, t. 33, p. 21 (*loc. cit.*).

ketones that contain the group —CH=CH—C=O the
 CH_3

magnesium compound combines exclusively with the carbonyl group. »

Cependant en 1908, Kohler prenant comme matière première l'éthylidène-acétone, trouva que celle-ci par action du bromure de méthyle-magnésium, donnait 40 % de réaction normale (alcool tertiaire) et 60 % de réaction d'addition en 1-4 (cétone saturée)¹ :



Ces faits étaient en contradiction avec les résultats obtenus par Gry. Toutefois, l'oxyde de mésityle ne donnait pas du tout de réaction d'addition². Kohler expliquait ce résultat en disant qu'une substitution hydrocarbonée en β du carbonyle devait diminuer la tendance à l'addition.

La technique employée par Kohler³ étant différente du mode opératoire classique imaginé par M. Grignard⁴, l'on pouvait se demander si la formation de cétones saturées, ou bien d'alcools tertiaires, n'était pas plutôt fonction des conditions réactionnelles, que de la forme de la chaîne hydrocarbonée, ou bien si elle dépendait de ces deux variables à la fois et dans quelle mesure.

Cette recherche a été le but de la première partie de ce tra-

1. *Am. Chem. Journ.*, 1907, t. 38, p. 511 (*loc. cit.*).

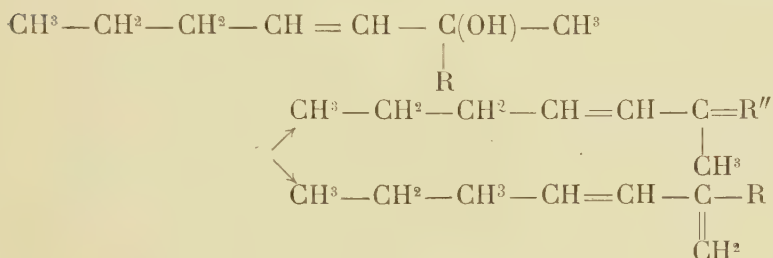
2. *Am. Chem. Journ.*, 1907, t. 38, p. 512.

3. *Ibid.*

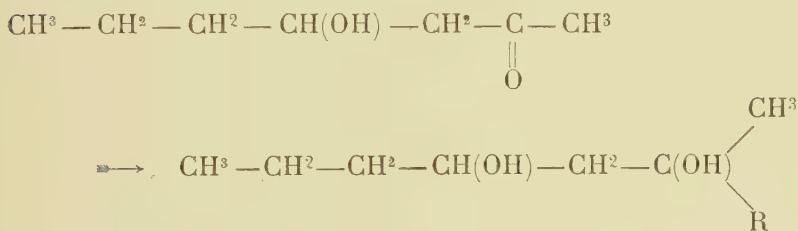
4. Thèse doctorat, Lyon.

J'ai fait agir successivement l'iodure de méthyle-magnésium, les bromures d'éthyle, de n-propyle, de n-butyle, de i-butyle, de i-amyle et de phényle-magnésium ; j'ai toujours constaté les mêmes réactions. Au cours de ces opérations magnésiennes j'ai isolé des produits de condensation dont j'ai expliqué la formation.

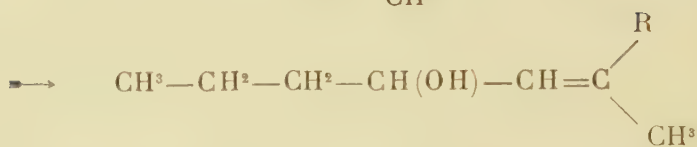
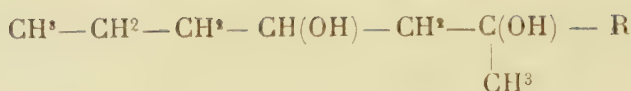
Les alcools tertiaires éthyléniques ainsi préparés ne résistent pas à l'action des agents d'éthérification ; ils se déshydratent en donnant des hydrocarbures diéthyléniques du type :



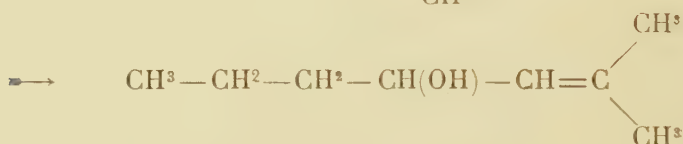
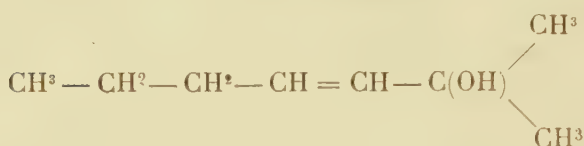
Dans la troisième partie de ce travail, j'ai décrit quelques glycols secondaires-tertiaires obtenus par l'action des composés organo-magnésiens sur le cétole de la butylidène-acétone, ou heptanol-4 one-2 :



J'ai déshydraté partiellement ces glycols, ce qui m'a permis de préparer des alcools secondaires isomères des alcools tertiaires précédemment obtenus :



Enfin j'ai essayé d'isomériser mes alcools tertiaires et de passer directement aux alcools secondaires :



Avant d'entreprendre l'exposé détaillé de ce travail, qu'il me soit ici permis d'exprimer ma bien vive reconnaissance à M. le professeur Grignard, qui m'encourageant, et me guidant, au cours de ces recherches m'a fait profiter de sa haute compétence scientifique. Cette étude a été entièrement effectuée sous sa direction, dans les laboratoires de recherches de l'Institut de Chimie de Lyon, et a pu être menée à bien grâce à l'excellent outillage dont ils disposent.

Je tiens également à remercier mes maîtres, professeurs et chefs de travaux de l'École de Chimie industrielle, pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu me témoigner.

Que la Société Chimique des Usines du Rhône qui m'a généreusement accordé une subvention pour mes recherches, reçoive l'expression de ma bien vive gratitude.

PREMIÈRE PARTIE

PRÉPARATION DES MATIÈRES PREMIÈRES

PRÉPARATION DU BUTANAL

Étant donné les grandes quantités de cet aldéhyde qui m'étaient nécessaires, je ne pouvais songer à le préparer par les méthodes d'oxydation habituelles, relativement coûteuses ; aussi ai-je donné la préférence aux méthodes catalytiques.

J'ai utilisé en premier lieu la méthode de déshydrogénation catalytique sur le cuivre, puis le procédé d'oxydation sur l'argent de l'alcool butylique normal.

Déshydrogénation sur le cuivre. — Sabatier et Senderens¹ ont montré que le cuivre divisé est capable de déshydrogéner les alcools primaires en aldéhydes ; mais la réaction est limitée par l'hydrogène qui reste en présence de l'aldéhyde. D'autre part, ces savants employaient un tube catalyseur horizontal, ce qui ne permettait pas d'opérer sur des quantités un peu importantes d'alcool ; Bouveault² perfectionna très heureusement le procédé en imaginant l'appareil continu qui porte son nom.

Se basant sur le fait bien connu qu'un aldéhyde bout toujours plus bas que l'alcool correspondant, Bouveault monta son tube de catalyse en colonne distillatoire.

Le tube catalyseur chauffé électriquement est disposé vertica-

1. *Ann. Chim. et Physique*, 1905, t. 4 [8], p. 463.

2. *Bull. Soc. Chim.*, 1908, p. 50 et 119.

lement au-dessus d'un ballon générateur de l'alcool à déshydrogérer. Le métal nécessaire à la catalyse est introduit dans des gaines de toile de cuivre qui le maintiennent en place, évitent sa désagrégation et sa chute dans le ballon.

Les vapeurs d'alcool parcourent le tube de bas en haut, se déshydrogèment au contact du cuivre divisé, et parviennent dans une colonne rectificatrice qui permet la distillation de la portion la plus volatile riche en aldéhyde, mais fait rétrograder la portion la moins volatile contenant surtout de l'alcool.

Le cuivre divisé, employé dans cette opération, est obtenu par réduction à aussi basse température que possible 290-300° C de son oxyde, par l'hydrogène dans l'appareil d'utilisation.

En maintenant la température de catalyse aux environs de 240-250° C, pour l'alcool butylique normal, on arrive à une production de cinquante à soixante grammes d'aldéhyde par heure; j'ai abandonné ce procédé par suite de la sensibilité du catalyseur aux émanations, cependant très faibles d'hydrogène sulfuré, provenant d'un laboratoire d'analyse placé au-dessous de celui où s'effectuaient ces recherches.

Oxydation catalytique sur l'argent. — Ce procédé a été décrit par MM. Moureu et Mignonac¹. J'ai employé l'appareil à deux masses catalysantes. Il était constitué par un tube de cuivre rouge de soixante centimètres de long et de dix-huit millimètres de diamètre, chauffé par une spirale de ferro-nickel dans laquelle passait le courant du secteur. En raison de la grande conductibilité calorifique du cuivre, il était utile de refroidir les deux extrémités du tube par de petits serpentins métalliques parcourus par un courant d'eau froide.

Dans son ensemble l'appareil différait peu de celui que MM. Moureu et Mignonac décrivaient dans leur mémoire.

Une trompe à vide permettait l'introduction de l'air nécessaire à l'oxydation, qui était amené un peu en avant des masses

1. *Bull. Soc. Chim.*, 1921, t. 29 [4], p. 29.

catallysantes par deux tubes de verre de petit diamètre. Le débit mesuré par un tube de Pitot pouvait être réglé séparément pour chaque masse au moyen de pincés à vis. Deux thermomètres indiquaient les températures.

L'alcool butylique placé dans un vase de Mariotte, au-dessus du tube de catalyse, s'écoulait goutte à goutte sur une mèche d'amianté, en avant de la première masse de contact ; la vitesse d'addition étant réglée par un tube capillaire de longueur et de diamètre déterminés. La condensation des produits sortant du tube de catalyse était réalisée par trois ballons de Wurtz, plongés dans de l'eau glacée.

L'argent divisé, employé pour cette oxydation, est obtenu en précipitant une solution de nitrate par de l'aldéhyde formique sur un support inerte, tel que de l'amianté. De petits carrés de carton d'amianté de quatre à cinq millimètres de côté sont placés dans un creuset de Gooch, et imprégnés d'une solution de nitrate d'argent à 25 %; on porte à 110-115° pendant une heure, puis on lave avec une solution de formol 40 %, on sèche à 110-115° C; on renouvelle ce traitement trois ou quatre fois, finalement on calcine à 300-400° C, soit dans le creuset, soit dans le tube de catalyse, pendant quatre heures. Le catalyseur ainsi constitué, est répandu dans le tube de catalyse en deux traînées de dix à douze centimètres de longueur.

On porte le tube de catalyse à une température comprise entre 260-280°, puis l'on fait arriver l'alcool butylique; on ouvre un peu les pincés à vis de manière à faire rentrer une quantité d'air inférieure à celle théoriquement exigée; la catalyse d'oxydation commence immédiatement, la température des masses catalysantes s'élève considérablement, et il est nécessaire de diminuer la rentrée d'air. On procède alors au réglage de la température des catalyseurs en ouvrant plus ou moins les pincés, l'addition de l'alcool restant à une vitesse constante. Par la suite la marche de l'opération se limite à une simple surveillance des températures.

J'opérais avec un débit de 350 centimètres cubes d'air par minute ; on ne peut guère augmenter la vitesse du courant gazeux au delà de cette limite sans s'exposer à perdre une notable quantité d'aldéhyde par entraînement. Le produit de la catalyse était constitué par un mélange contenant de 55 à 60 % d'aldéhyde, de 10 à 12 % d'alcool butylique et un peu d'acide butyrique ; une petite partie de l'alcool est brûlée à l'état d'anhydride carbonique.

Le catalyseur est robuste et peut fonctionner longtemps sans être renouvelé ; il est essentiel que la température des deux masses catalysantes soit bien réglée aux environs de 310-330° C, et pas au-dessus, sous peine d'arriver à une combustion presque totale de l'alcool.

Sur la fin de mes recherches, j'ai utilisé de l'aldéhyde butyrique qui m'a été fourni gracieusement par les Établissements Poulenc, à qui j'adresse tous mes remerciements.

PRÉPARATION DE LA BUTYLIDÈNE-ACÉTONE ET DE SON CÉTOL.

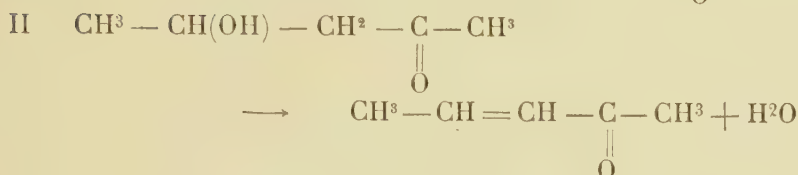
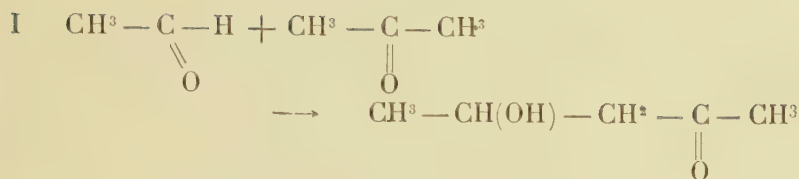
La condensation des aldéhydes avec les cétones a doté la synthèse organique d'un important procédé de préparation des β -hydroxycétones et des cétones α - β éthyléniques.

D'abord appliquée par Schmidt¹, puis par Claisen² et Claparède, à la condensation du furfural et de l'acétaldéhyde, du furfural et de l'acétone, du benzaldéhyde et de l'acétone, elle fut étendue à la condensation d'aldéhydes aliphatiques avec l'acétone, par Claisen qui nota que l'obtention de la cétone éthylénique, était précédée par la formation d'une hydroxycétone³ :

1. *Berichte Chem. Gesell.*, 1880, t. 13 [2], p. 2342; 1881, t. 14 [1], p. 574 et 1459.

2. *Berichte Chem. Gesell.*, 1881, t. 14 [2], p. 12.

3. *Berichte Chem. Gesell.*, 1892, t. 25 [2], p. 3164.



Parmi les agents de condensation préconisés par ces auteurs il faut citer le gaz chlorhydrique et les solutions alcalines (soude, potasse caustique) ou même des solutions de carbonate de soude ou de potasse.

Barbier et Bouveault¹ montrèrent que cette réaction était tout à fait générale. Sous l'influence de solutions de soude, au repos, ils condensèrent l'éthanal, le propanal, l'isobutanal, l'isovaléral, avec l'acétone et obtinrent l'éthylidène-acétone, la propylidène-acétone, l'isobutylidène-acétone et l'isovalérylidène-acétone ou méthylhepténone synthétique.

Léser² perfectionna le procédé de préparation de cette dernière cétone en employant l'agitation mécanique.

Franke et Kohn³, reprenant la préparation de l'isobutylidène-acétone, condensèrent l'isobutanal et l'acétone en présence de solutions saturées de carbonate de potasse, ce qui leur permit d'isoler le cétol formé intermédiairement.

Weizmann et Garrard⁴, dans un travail sur les dérivés de l'alcool butylique normal, décrivirent une méthode d'obtention de la butylidène-acétone; ils condensèrent l'aldéhyde butyrique normal avec l'acétone, sous l'influence de soude solide, à raison de

1. *C. R.*, 1894, t. 118, p. 198; 1895, t. 120, p. 1269.

2. *Bull. Soc. Chim.*, 1897, t. 17 [3], p. 108.

3. *Monatshefte f. Chemie*, 1899, t. 20, p. 876.

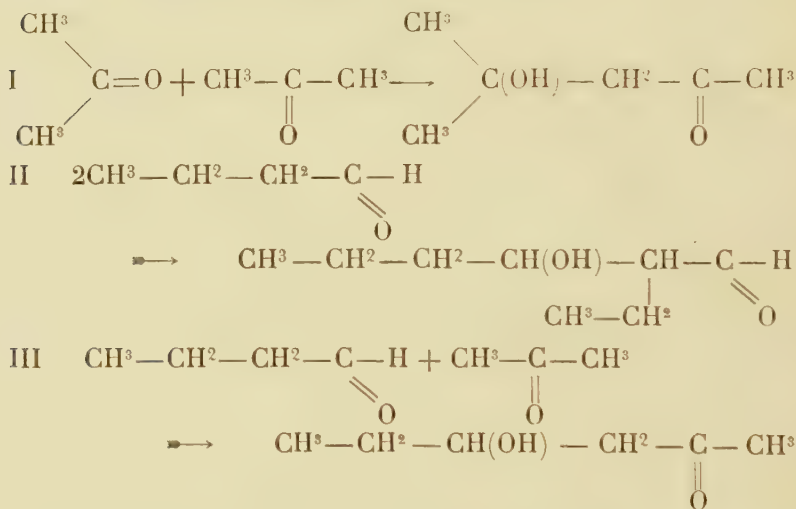
4. *Journ. of Chem. Soc.*, transactions., 1920, p. 324.

1 à 2 % du poids du mélange réactionnel, en utilisant l'agitation mécanique. Ce procédé ne leur permet pas d'isoler le céto.

Ces différentes méthodes ont l'inconvénient d'être assez longues et de fournir des rendements assez faibles, par suite de la formation de nombreux produits de résinification sous l'influence de l'agent de condensation.

J'ai fait une étude systématique des meilleures conditions de condensation du butanal et de l'acétone. Laissant de côté l'emploi du gaz chlorhydrique dont la manipulation est toujours pénible et qui donne souvent des produits chlorés, j'ai utilisé les solutions alcalines peu concentrées pour cette condensation.

Un mélange en proportions équimoléculaires de butanal et d'acétone étant mis en présence d'un agent de condensation alcalin, trois réactions principales sont possibles :



La réaction I se fait peu ou pas ; c'est en effet une réaction d'équilibre d'autant moins poussée vers la droite que la concentration de la solution alcaline est plus faible¹.

1. Koelichen, *Zeit. für physik. Chemie*, 1900, t. 23, p. 128 ; R. Locquin, *Annales de Chimie*, 1923, t. 19[9], p. 38.

La réaction II se fait beaucoup et donne formation d'un aldol très sensible aux solutions alcalines un peu concentrées. Enfin la réaction III se fait un peu, et le cétol obtenu, quoique moins sensible aux alcalis que l'alcool, peut cependant être résinifié ou déshydraté par ceux-ci.

A la suite d'une série d'une trentaine d'expériences au cours desquelles j'ai fait varier : les quantités de réactifs en présence, la température de réaction, la concentration et la nature des solutions alcalines utilisées pour l'adolisation, les solvants, les vitesses d'agitation, l'ordre d'addition des réactifs, j'ai conclu : qu'il était nécessaire d'employer un gros excès d'acétone pour favoriser la réaction III. Cette réaction se produit avec dégagement de chaleur, il y a donc intérêt à refroidir, mais cependant sans excès, car la vitesse de la réaction devient trop lente ; la température optimum est de 15 à 20° C.

L'emploi d'un solvant insolubilisant partiellement la solution alcaline et réalisant une extraction continue évite la résinification du produit formé. L'éther convient bien¹ ; la benzine insolubilise trop, la condensation se fait mal ; une trop grande quantité d'éther dilue les réactifs, la réaction est lente. L'accroissement de la vitesse d'agitation en augmentant les contacts entre les réactifs, permet de diminuer la concentration de l'agent de condensation et la résinification. La soude, à concentration égale, condense aussi bien que la potasse et résinifie moins.

Finalement je me suis arrêté au procédé suivant : Deux cents grammes d'acétone, quarante grammes d'éther et cent centimètres cubes d'une solution de soude à 12 ou 15 % sont introduits dans un vase de Mariotte couché sur une machine à agiter. On ajoute goutte à goutte cent grammes de butanal ; la durée d'addition est d'au moins six heures. La vitesse d'addition de

1. L'emploi d'un solvant réalisant une extraction continue, et l'importance de l'agitation ont été indiqués par Grignard, Reif et Abelmann, il y a déjà longtemps ; *Bull. Soc. Chim.*, 1907, t. 44, p. 114 ; Abelmann, Thèse doctorat, 1910.

l'aldéhyde doit être inférieure à la vitesse de condensation du butanal avec l'acétone afin d'éviter les accumulations de cet aldéhyde et la formation de l'aldol. Dans ces conditions, avec une agitation de cent dix à cent vingt secousses à la minute, le butanal se condense presque exclusivement avec l'acétone et sans élévation de température.

L'addition du butanal terminée, on agite encore une heure : le produit final est très légèrement coloré en jaune pâle. On décante la soude que l'on peut agiter avec son volume d'éther, mais cela n'est pas absolument nécessaire. On neutralise par l'acide acétique à 25 % ; la solution se décolore brusquement ; ce fait curieux a déjà été signalé dans le cas du diacétone-alcool, par M. R. Locquin¹.

On détruit l'excès d'acidité par une solution de bicarbonate de soude à 10 %, on lave avec le minimum d'eau, on sèche sur le sulfate de magnésium anhydre, on chasse l'excès d'acétone et l'éther au bain-marie ; on distille dans le vide. Ce procédé donne seulement le cétol de la butylidène-acétone ou heptanol-4 one-2. Il importe surtout que le produit soumis à la distillation soit parfaitement neutre : acide, il se déshydrate, alcalin, il se coupe en régénérant les constituants.

Si l'on a en vue, comme dans la première partie de nos recherches, la butylidène-acétone, il faut déshydrater le cétol. J'ai trouvé qu'il y avait avantage à déshydrater après une première distillation dans le vide qui sépare une petite quantité de produits résineux (4 à 5 grammes).

J'ai employé pour cette déshydratation l'excellent procédé catalytique de Harold Hibbert², au moyen de l'iode ; on introduit de 0 gr. 01 à 0 gr. 02 d'iode dans le cétol placé dans un ballon surmonté d'une petite colonne, et l'on chauffe à très petite flamme ; la déshydratation se poursuit régulièrement, il passe

1. *Annales de Chimie*, 1923 (*loc. cit.*).

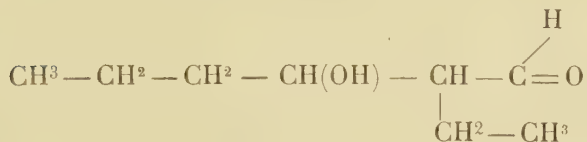
2. *Journ. of Am. Chem. Soc.*, 1915, t. 37[2], p. 1748.

d'abord de l'eau, puis un mélange d'eau et de butylidène-acétone entre 155-160° C. On décante l'eau, on sèche sur le sulfate de magnésium anhydre. On mélange le distillat avec un tiers de son poids de benzine séchée sur du sodium, et l'on distille lentement; l'hydrocarbure entraîne l'eau et dessèche la butylidène-acétone, il ne reste plus qu'à rectifier dans le vide; on recueille ce qui passe entre 59-61° C. sous 18 mm.

Le rendement atteint de 70 à 75 % de la théorie, calculé par rapport au butanal. Ce rendement est bien supérieur à celui qu'indiquent Weizmann et Garrard ¹, qui, pour 65 gr. d'aldéhyde butyrique obtiennent dans le cas le plus favorable, 36 gr. de produits distillant de 140 à 180° C. Les seules pertes sont dues à la formation d'une petite quantité de produits résineux, notamment lors de l'action de l'iode, produits qui proviennent d'auto-condensations du cétol ou de la butylidène-acétone; ils peuvent d'ailleurs être partiellement régénérés en les faisant bouillir avec une solution de carbonate de potasse à 10 %.

ÉTHYL-2 HEXANOL-3 AL-1

ou : *Dibutanal*



Au cours de mes premiers essais, j'ai isolé de petites quantités d'un produit de condensation du butanal sur lui-même, c'est le di-butanal ou éthyl-2 hexanol-3 al-4; liquide incolore, d'odeur faible, qui devient visqueux par suite d'une polymérisation; il bout à 85-87° C. sous 6 mm. Il donne une semicarbazone bien cristallisée qui fond à 147° C.

1. *Journ. of Chem. Soc.*, 1920 (*loc. cit.*).

Analyse :

Matière = 0,2777 ; CO² = 0,6741 ; H²O = 0,2816
d'où

	Trouvé	Calculé
C %.....	66,20	66,66
H %.....	11,24	11,11

j'ai déterminé ses constantes physiques : densité et indice de réfraction par rapport à la raie D du sodium :

$d_4^{13} = 0,9503$ et $n_D^{13} = 1,4449$, d'où l'on déduit pour la réfraction moléculaire en appliquant la formule de Lorrenz et Lorentz ¹ :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 40,34 ; \quad \text{Calculé Rm} = 40,62$$

Après sept mois environ, j'ai déterminé le poids moléculaire de l'aldol qui était alors complètement solide. Par cryoscopie dans le benzène, j'ai obtenu :

Matière = 0,3924.

Dissolvant = 15 gr.

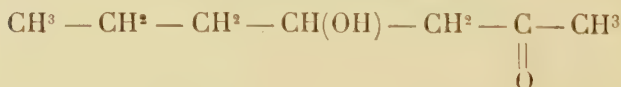
Abaissement observé = 0° 44,

d'où

	Trouvé	Calculé pour un dimère
M	297	288

Cette détermination est donc en accord avec les observations de Novak ² pour l'acétaldol, et celles de Musselious ³ pour le dimère de l'isobutyraldol.

HEPTANOL-4 ONE-2



1. Les réfractions moléculaires ont été calculées à l'aide des incréments de Eisenlohr, 1922, donnés par : *Molekularrefraktion und dispersion*, von Dr. Fritz Eisenlohr.

2. *Monatshefte für Chemie*, 1901, t. 22, p. 1141.

3. *Bull. Soc. Chim.*, 1910, t. 9[4], p. 88.

Ce cétol est un liquide incolore, d'odeur faible, bouillant à 92-94° C., sous 12 mm.

Analyse :

Matière = 0,1881 ; $\text{CO}^2 = 0,4446$; $\text{H}^2\text{O} = 0,1809$
d'où

	Trouvé	Calculé
C %	66,46	66,61
H %	10,69	10,76

Ses constantes physiques sont :

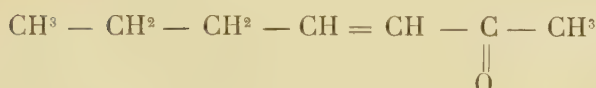
$$d_4^{13} = 0,9466 ; \quad n_D^{13} = 1.4368$$

d'où

$$\text{Réfraction moléculaire} \left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvé} = 35,95 \\ \text{Calculé} = 36,0 \end{array} \right.$$

HEPTÈNE-3 ONE-2

ou : *butylidène-acétone*.



Cette cétone a déjà été décrite par Weizmann et Garrard ¹, cependant je donnerai ses constantes qui n'ont pas été déterminées. C'est un liquide d'odeur agréable, incolore quand il est fraîchement distillé, mais il ne tarde pas à jaunir, même à l'abri de la lumière ; il distille à 156-157° C. sous la pression ordinaire et à 61-62° C. sous 19 mm.

Analyse :

Matière = 0,1308 ; $\text{CO}^2 = 0,3581$; $\text{H}^2\text{O} = 0,1238$
d'où

	Trouvé	Calculé
C %	74,66	74,93
H %	10,59	10,79

1. *Loc. cit.*

Ses constantes physiques sont :

$$d_4^{10} = 0,8667 ; \quad n_D^{10} = 1,448$$

d'où

$$\text{Réfraction moléculaire} \left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvé} = 34,37 \\ \text{Calculé} = 34,07 \end{array} \right.$$

Sa semi-carbazone, comme l'indiquent Weizmann et Garrard, fond à 118° C.

Je mentionnerai ici que le dosage carbone et hydrogène par combustion présente de grandes difficultés pour ces différentes substances. Il est très difficile, tant en tube fermé qu'en tube ouvert, d'obtenir de bonnes valeurs en carbone ; il est nécessaire de conduire les combustions très lentement ; la substance, placée dans une nacelle, est intimement mêlée à de l'oxyde de cuivre en poudre. On la brûle en tube ouvert dans un lent courant d'oxygène, les vapeurs de la substance passant sur une colonne de chromate de plomb.

Je ne crois pas que ces substances contiennent de l'eau, car, dans le cas de l'heptanol-4 one-2, je trouve 10,69 en hydrogène, or la valeur théorique est de 10,76 et la teneur de l'eau en hydrogène est de 11,11 ; si la substance contenait de l'eau, je devrais avoir un chiffre plus élevé. D'ailleurs, Frank et Kohn ¹, dans le cas de l'isobutylidène-acétone et de son cétol, puis Weizmann et Garrard pour la butylidène-acétone, enfin Enklaar ², pour des hydrocarbures triéthyléniques, signalent avoir rencontré les mêmes difficultés.

1. *Monatsh. f. Chemie*, 1907, t. 28, p. 997.

2. *Recueil travaux chim. Pays-Bas*, 1916, t. 35, p. 284.

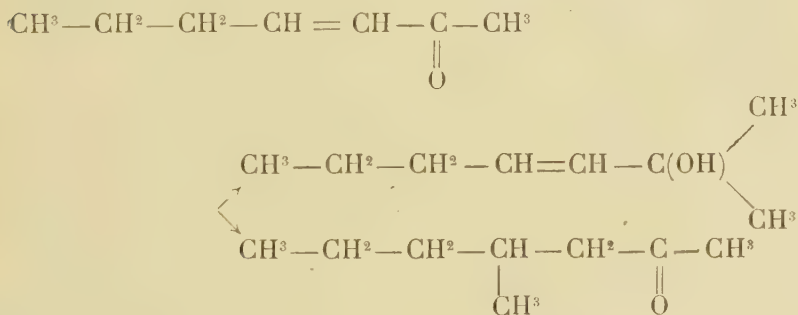
DEUXIÈME PARTIE

ACTION DES COMPOSÉS ORGANO-MAGNÉSIENS SUR LA BUTYLIDÈNE-ACÉTONE

CHAPITRE PREMIER

ESSAIS DE VÉRIFICATION DES EXPÉRIENCES DE KOHLER

Comme je l'ai déjà exposé, l'action des composés organo-magnésiens sur la butylidène-acétone présentait un grand intérêt, la condensation magnésienne pouvant nous fournir, soit un alcool tertiaire éthylénique, soit la cétone saturée isomère, ou même ces deux substances simultanément et en proportions variables :



J'ai effectué une série d'expériences où j'ai fait varier le mode opératoire et les quantités de réactifs en présence, en m'appuyant sur les travaux précédemment accomplis, et me basant sur les con-

ditions réactionnelles décrites par les chercheurs qui se sont déjà occupés de cette question.

Première expérience.

Je décrirai sommairement et seulement à titre de comparaison la technique employée dans cette expérience, celle-ci étant la technique imaginée par M. le professeur Grignard ¹, utilisée par Gry ² dans ses expériences avec l'éthylidène-acétone, et à l'heure actuelle tellement générale que personne n'en ignore les moindres détails.

Une demi-molécule de magnésium en tournure (12 gr.) est placée dans un ballon d'un litre de capacité environ, surmonté d'une allonge double portant un bon réfrigérant muni d'un petit tube à potasse sèche afin d'arrêter l'anhydride carbonique et l'humidité, et d'un entonnoir à robinet. D'autre part on mélange une demi-molécule d'iodure de méthyle (71 gr.) avec son volume d'éther anhydre (22 gr.), on introduit 12 à 15 centimètres cubes de ce mélange dans le ballon ; la réaction part immédiatement, l'éther entre en ébullition, on ajoute 125 grammes d'éther anhydre qui calme un peu l'effervescence ; la réaction prend alors une allure régulière et il suffit de l'entretenir en ajoutant goutte à goutte le reste du mélange éthéré contenant l'iodure de méthyle. Cette addition dure 25 minutes environ pour une demi-molécule ; lorsqu'elle est terminée on chauffe à douce ébullition au bain-marie environ 30 minutes ; on laisse refroidir sans aspersion d'eau froide sur le ballon, ce procédé ayant l'inconvénient de faire rentrer de l'air humide dans l'appareil.

On introduit un mélange formé d'une demi-molécule de butylidène-acétone (56 gr.) et de 70 grammes d'éther anhydre ; à chaque goutte du mélange tombant dans la solution magnésienne, il se produit un frémissement de fer rouge dans l'eau, l'éther se met à bouillir et c'est à la température d'ébullition de la solution

1. Thèse doctorat. Lyon, 1901.

2. *Bull. Soc. Chim.*, 1908, t. 3, [4], p. 377.

éthérée que se poursuit la réaction (température qui est loin d'être celle du solvant ; elle a varié de 50 à 43° C. dans cette expérience).

L'addition terminée on chauffe une demi-heure puis laisse reposer une nuit. On décompose sur la glace pilée, on dissout la magnésie par l'acide acétique¹ à 10 %, on neutralise par le bicarbonate de soude, chasse l'éther et distille dans le vide sous 14 mm. On recueille une portion bouillant à 60-65° C. puis des produits passant au-dessus de 140° C. ; on rectifie et obtient un liquide incolore distillant à 62-63° C. sous 14 mm.

Ce liquide absorbe le brome en solution chloroformique, sans dégagement d'acide bromhydrique ; décolore les solutions aqueuses de permanganate de potassium² ; il ne donne ni phénylhydrazone ni semicarbazone ; avec le réactif magnésien il se produit une très vive réaction avec dégagement de gaz³ ; le sodium fournit aussi un dégagement gazeux⁴ ; enfin si l'on essaie d'acétyle il y a déshydratation, ce dont on peut se rendre compte par le fait que le produit obtenu ne réagit plus avec les composés magnésiens.

Toutes ces réactions qualitatives, et la transformation ultérieure de ce corps en hydrocarbure diéthylénique, démontrent sans contestation possible qu'il s'agit d'un alcool éthylénique.

Deuxième expérience.

Selon les indications de Kohler⁵ j'ai préparé une solution éthérée contenant une molécule d'iodure de méthyle-magnésium, puis le ballon où se trouve cette solution est refroidi par un mélange de glace et de sel marin à — 12 — 15° C.

1. J'ai aussi employé la méthode de Klages qui consiste à dissoudre la magnésie dans le chlorure d'ammonium ammoniacal.

2. Baeyer, *Liebigs Ann. Chem.*, 1888, t. 245, p. 146.

3. Grignard, Tissier, *C. R.*, 1900, t. 130, p. 322 ; 1901, t. 132, p. 336, et 558.

4. Weston, *Manuel d'analyse organique*.

5. *Am. chem. journ.*, 1907, t. 38 [2], p. 511, *loc. cit.*).

J'ajoute une demi-molécule (56 gr.) de butylidène-acétone dissoute dans 70 grammes d'éther, goutte à goutte, très lentement, pour éviter toute élévation de température due à la chaleur de réaction; l'addition dure une heure vingt minutes. Il se produit à la chute de chaque goutte un précipité blanc jaunâtre, qui se redissout lorsque j'ai ajouté à peu près les trois quarts de la cétone.

Le mélange réactionnel en fin d'addition présente l'aspect suivant : Une couche inférieure gris-ardoise, une couche intermédiaire faible, de couleur rose, et une couche assez importante de couleur rouge.

Je laisse reposer une nuit, je décompose sur la glace; en raison de l'excès de magnésien employé, la réaction est très vive. Je dissous la magnésie par l'acide chlorhydrique à 20 " ... neutralise par le bicarbonate de soude, chasse l'éther, distille sous 14 mm.; je recueille une portion 60-65°, puis encore des produits distillant au-dessus de 140°. Dans la portion 60-65°, il n'y a toujours pas traces de produits cétoniques; cette portion rectifiée dans le vide a été trouvée identique à celle obtenue dans la première expérience. Il s'agit toujours d'un alcool éthyénique.

Troisième expérience.

Dans cette troisième expérience, j'ai utilisé le dispositif décrit par M. Grignard ¹, qui consiste à faire tomber le magnésien dans la solution éthérée de la cétone.

Une demi-molécule de butylidène-acétone (56 gr.) dissoute dans 70 grammes d'éther anhydre est placée dans un ballon muni d'un bon réfrigérant à reflux et relié par un siphon à branches parallèles avec un ballon contenant une demi-molécule d'iodure de méthyle-magnésium préparée comme dans les expériences précédentes; la branche du siphon plongeant dans la solution magnésienne est plus courte, et munie d'un petit tortillon de toile

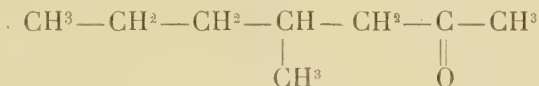
1. *Ann. Chim. et Phys.*, 1902, t. 27, [7], p. 548.

de cuivre formant filtre, afin d'éviter l'entraînement de produits solides. On amorce le siphon en le remplissant d'éther anhydre et l'on règle l'addition du réactif magnésien au moyen d'un robinet disposé sur la deuxième branche du siphon ; au-dessus de la solution magnésienne, on maintient une légère pression d'hydrogène sec.

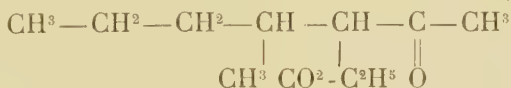
On observe les mêmes phénomènes que dans les expériences précédentes ; le mélange réactionnel s'échauffe et chaque goutte de réactif magnésien provoque une vive effervescence ; au début il se forme un précipité qui ne tarde pas à se dissoudre.

La durée d'addition du magnésien est de cinquante minutes ; je chauffe trente minutes pour terminer la réaction ; je décompose comme d'habitude, chasse l'éther et rectifie dans le vide. J'obtiens encore le même produit que dans les deux premières opérations, avec un très mauvais rendement ; la quantité de produit distillant au-dessus de 140° C. a considérablement augmenté.

La cétone d'addition qui serait la méthyl-4 heptanone-2 est



est connue¹ ; elle a été préparée par chauffage de l'éther β — méthyl acétyl caproïque :



avec de la soude à 10 % elle distille sans décomposition à 156° sous 760 mm. et possède une odeur intense de banane².

Ainsi que je l'ai déjà mentionné, le produit obtenu présentait nettement les caractères d'un alcool tertiaire ; d'autre part il ne

1. Latham Clarke, *Am. Chem. Journ.*, 1908, t. 39, p. 93.

2. Il est curieux de remarquer que l'heptanone-2 que l'on obtient facilement par hydrogénation de la butylidène-acétone, possède cette même odeur agréable.

donnait pas la réaction cétonique de Legal, ne fournissait ni phénylhydrazone ni semicarbazone ; j'ai essayé d'oxyder la portion 60-65° sous 14 mm., par le permanganate de potassium, afin de détruire l'alcool éthylénique, on constate que tout est oxydé ; j'ai alors fait agir le bromure d'éthyle-magnésium, la réaction est violente, mais par décomposition du magnésien et distillation ultérieure, on retrouve l'alcool tertiaire éthylénique, sans traces de produits à point d'ébullition plus élevé.

Je peux donc conclure que je n'ai jamais eu, quel que soit le mode opératoire, de fixation en 1-4, donnant la cétone précédente.

Observations générales relatives aux opérations magnésiennes.

Au cours des nombreuses condensations magnésiennes que j'ai effectuées, j'ai souvent varié les conditions réactionnelles¹ ; j'ai étudié l'influence des proportions relatives des réactifs, de la vitesse d'addition, de l'agitation, de la quantité d'éther employé, de la température d'expérimentation.

Les rendements obtenus avec la technique classique varient de 35 à 40 %, décroissant régulièrement au fur et à mesure que le poids moléculaire du bromure employé augmente ; le rendement est meilleur pour le dérivé à chaîne normale que pour l'isomère à chaîne ramifiée ; il est fortement augmenté par un excès de réactif magnésien.

La formation de l'iodure ou du bromure magnésien doit être menée rapidement et en solution étherée assez diluée, de manière à ne pas trop élever la température², celle-ci ne doit pas dépasser 45°.

1. Une étude des conditions optima de la préparation de l'iodure d'éthyle-magnésium a été faite par H. Gilman et C. H. Meyers (*Journ. of Am. Chem. Soc.*, 1923, p. 159).

2. Leroide conseille également de ne pas faire bouillir la solution (thèse doctorat, Paris).

L'addition de la cétone doit être faite très lentement ; cette addition apportant de l'éther dans la réaction amène un abaissement notable de la température d'ébullition de la solution magnésienne ; cet abaissement peut atteindre 15 à 16° pour une demi-molécule dissoute dans 60 grammes d'éther.

J'ai été amené à étudier quelle serait l'allure de la réaction, si, le bromure magnésien étant formé on élevait la température par distillation d'une partie de l'éther : je suis arrivé dans ces conditions à opérer la condensation magnésienne à des températures variant de 55 à 65°.

Avant de faire l'addition de la cétone on remplace le réfrigérant vertical par un tube de verre de large diamètre, portant une soudure latérale qui permet de le relier par un tube de caoutchouc à un réfrigérant descendant. Il suffit de régler l'addition de la cétone de manière convenable ; la chaleur de la réaction fait distiller une partie de l'éther et l'on arrive ainsi à opérer à température sensiblement constante ¹.

Le rendement en alcool méthylé est doublé ; l'amélioration est moins bonne pour le dérivé éthylé et va en diminuant lorsque la condensation en carbone augmente. Les rendements en alcool phénylé ne sont pas sensiblement améliorés.

L'agitation mécanique au moyen de la machine imaginée par M. le professeur Grignard ², en améliorant les contacts, a une influence très marquée dans l'augmentation du rendement.

1. Pour les premiers termes, on peut opérer immédiatement en solution étherée concentrée, à condition de ne pas trop élever la température pendant la formation du magnésien.

2. *Bull. Soc. Chim.*, 1913, t. 43 [4], p. 952.

CHAPITRE II

ALCOOLS TERTIAIRES ÉTHYLÉNIQUES

Les alcools tertiaires décrits dans ce chapitre ont tous été préparés par la méthode magnésienne, qui a encore trouvé ici un nouveau champ d'application.

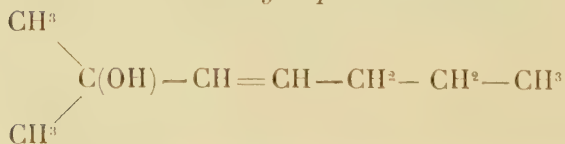
Ils ont tous sensiblement les mêmes propriétés : liquides incolores, d'odeur agréable, ils ne résistent pas à l'éthérification ni à la distillation à la pression ordinaire. Les termes les plus élevés ont même dû être distillés sous des vides de 5 à 6 mm, L'alcool phénylé se distingue de ses homologues de la série grasse par une réaction de coupure, que nous verrons lors de la description de cet alcool.

Au point de vue qualificatif, ils présentent tous les mêmes réactions que celles qui ont été décrites pour le premier terme p. 33). Ils absorbent le brome en solution chloroformique, décolorent le permanganate, donnent un dégagement gazeux avec le réactif magnésien.

Série grasse

MÉTHYL-2 HEPTÈNE-3 OL-2

ou : *diméthyl α -pentène carbinol*.



Cet alcool a été préparé par les différents procédés déjà décrits. Dans le cas de la méthode classique le rendement atteint 30% ;

mais par emploi d'un excès de magnésien (1, mol. 5) en solution dans très peu d'éther et avec l'agitation mécanique il a pu être porté à 75%.

Je décrirai en détail le mode opératoire qui m'a donné le meilleur rendement, celui-ci s'appliquant à peu de chose près aux autres termes de la série.

Une molécule et demie (36 gr.) de magnésium en tournure est placée dans un ballon d'un litre surmonté d'une allonge double portant un bon réfrigérant à boules et un entonnoir à robinet. Un thermomètre est attaché le long du tube de l'entonnoir, de façon que le réservoir plonge dans la solution magnésienne. L'appareil est fixé sur la machine à agiter de M. le professeur Grignard.

On dissout une molécule et demie d'iodure de méthyle bien sec (213 gr.) dans cinquante grammes d'éther anhydre ; on verse dix à quinze centimètres cubes de ce mélange sur le magnésium, la réaction s'amorce immédiatement ; on ajoute en une seule fois deux cents grammes d'éther anhydre, puis on termine l'addition du mélange d'éther et d'iodure de méthyle, assez lentement, de manière que la solution n'entre pas en ébullition. La température ne doit pas dépasser 45°.

L'addition terminée on laisse se poursuivre la réaction d'elle-même, enfin on chauffe pendant vingt minutes sans cesser l'agitation ; la température oscille alors entre 55-60°.

D'autre part, on dissout une molécule de butylidène-acétone (112 gr.) dans cinquante grammes d'éther anhydre ; on ajoute ce mélange goutte à goutte, à la solution magnésienne ; le rendement en alcool éthylénique est d'autant meilleur que l'addition est faite plus lentement. Quand tout le mélange a été additionné, on maintient à l'ébullition pendant vingt minutes.

Le contenu du ballon est ensuite versé sur de la glace pilée ; la réaction est assez vive en raison de l'excès de magnésien employé ; on dissout la magnésie par l'acide acétique à 25%, on

décante la solution éthérée, on neutralise par une solution saturée de bicarbonate de soude ; on sèche sur le carbonate de potasse et on chasse l'éther au bain-marie en munissant le ballon d'une petite colonne à rectifier pour éviter les pertes par entraînement.

On distille sous pression réduite ; on recueille sous 14 mm. quatre-vingt-quinze à cent grammes d'alcool passant de 60 à 65° ; il reste de quinze à seize grammes d'un produit bouillant au-dessus de 140°. La portion principale rectifiée passe entièrement à 62-63° sous 14 mm.

Le méthyl-2 heptène-3 ol-2 est un liquide incolore, d'odeur agréable, qui se déshydrate par distillation à la pression ordinaire et par action de l'anhydride acétique.

Analyse :

Matière = 0,1948 ; $\text{CO}^2 = 0,5352$; $\text{H}^2\text{O} = 0,2197$

d'où

	Trouvé	Calculé
C %	74,93	75
H %	12,62	12,5

j'ai déterminé.

$d_{40}^{10,5} = 0,8398$; $n_D^{10,5} = 1,4416$

d'où

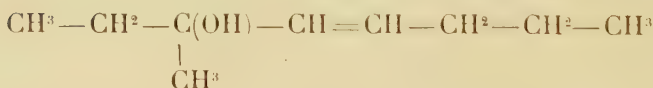
Réfraction moléculaire

Trouvé = 40,29

Calculé = 40,20

MÉTHYL-3 OCTÈNE-4 OL-3

ou : *éthyl méthyl α -pentène carbinol*.



Lorsqu'on fait agir 1 mol. 5 de bromure d'éthyle-magnésium sur une molécule de butylidène-acétone, on obtient cet alcool avec un rendement de 65%, si la température oscille entre 55-

60°. Après décomposition du magnésien et distillation de l'éther on recueille sous 15 mm. une portion bouillant entre 70-80°; rectifié, l'alcool passe à 74-75° C. sous 15 mm.

C'est aussi un liquide incolore, d'odeur agréable ressemblant à celle du premier terme.

Analyse :

Matière = 0,1740; $\text{CO}_2 = 0,4839$; $\text{H}_2\text{O} = 0,1950$
d'où

	Trouvé	Calculé
C %	75,85	76,05
H %	12,54	12,67

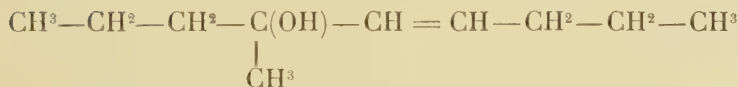
Ses constantes sont :

$$d_4^{12} = 0,8414; \quad n_D^{12} = 1,4390$$

d'où Réfraction moléculaire $\left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvé} = 44,39 \\ \text{Calculé} = 44,82 \end{array} \right.$

MÉTHYL-4 NONÈNE-5 OL-4

ou : *propyl méthyl α -pentène carbinol.*



Cet alcool a été préparé par action du bromure de propyle-magnésium sur la butylidène-acétone, la température du mélange réactionnel étant maintenue entre 50 et 60°. On hydrolise, et isole par distillation un produit distillant vers 85-89° sous 15 mm. Par rectification on obtient l'alcool pur, bouillant à 87-88° sous 15 mm.

Liquide incolore, d'odeur moins forte que celle des termes précédents. Rendement : 55 %.

Analyse :

Matière = 0,1899 ; CO² = 0,5344 ; H²O = 0,2191
d'où

	Trouvé	Calculé
C %	76,75	76,93
H %	12,91	12,82

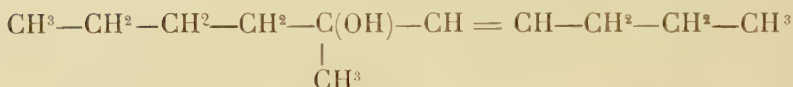
j'ai déterminé :

$$d_{4}^{10,5} = 0,8422 ; \quad n_{D}^{10,5} = 1,4424$$

d'où Réfraction moléculaire $\left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvé} = 49,05 \\ \text{Calculé} = 49,43 \end{array} \right.$

MÉTHYL-5 DÉCÈNE-6 OL-5

ou : *butyl méthyl α-pentène-carbinol*.



Une molécule et demie de bromure de butyle normal, distillant à 101-102°, préparé par la méthode de Bodroux ¹, est mise à réagir avec la quantité correspondante de magnésium, dans 170 grammes d'éther anhydre. On évite de laisser bouillir violemment pendant la préparation du magnésium ; quand le magnésium a disparu on ajoute une molécule de butylidène-acétone dissoute dans 50 grammes d'éther.

On isole à 94-95° C sous 14 mm. un liquide incolore d'odeur agréable. Rendement : 45 %.

Analyse :

Matière = 0,2046 ; CO² = 0,5850 ; H²O = 0,2395
d'où

	Trouvé	Calculé
C %	77,98	77,65
H %	13,10	12,94

1. C. R. 1915, t. 160, p. 206.

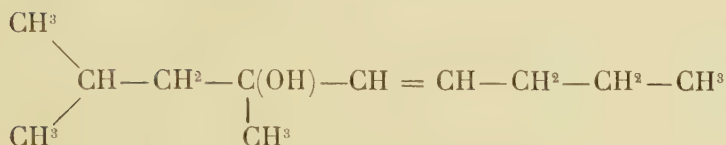
La détermination de ses constantes m'a donné :

$$d_{\frac{12,5}{4}} = 0,8395 ; \quad n_{\frac{12,5}{D}} = 1,4481$$

d'où Réfraction moléculaire $\left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvé} = 54,22 \\ \text{Calculé} = 54,05 \end{array} \right.$

DIMÉTHYL-2-4 NONÈNE-5 OL-4

ou : *isobutyl méthyl α -pentène carbinol*



Cet alcool a été préparé par action du bromure d'isobutylmagnésium (1 mol. 5) sur la butylidène-acétone (1 molécule). Le rendement est moins bon que pour le dérivé à chaîne normale, il ne dépasse pas 38 %.

C'est un liquide incolore, d'odeur moins agréable que celle du précédent ; il distille à 91-92° sous 15 mm.

Analyse :

$$\text{Matière} = 0,1172 ; \quad \text{CO}_2 = 0,3331 ; \quad \text{H}_2\text{O} = 0,1336$$

d'où

	Trouvé	Calculé
C %	77,51	77,65
H %	12,76	12,94

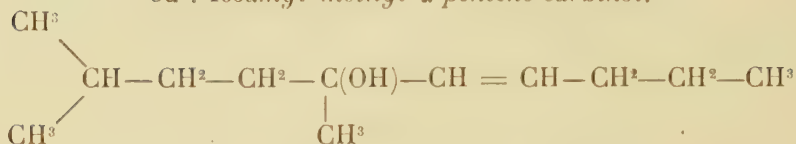
Il possède les constantes physiques suivantes :

$$d_{\frac{10}{4}} = 0,8364 ; \quad n_{\frac{10}{D}} = 1,4412$$

d'où Réfraction moléculaire $\left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvé} = 53,70 \\ \text{Calculé} = 54,05 \end{array} \right.$

DIMÉTHYL-2-5 DÉCÈNE-6 OL-5

ou : *Isoamyl méthyl α-pentène carbinol.*



Cet alcool a été obtenu avec un rendement de 30 %, par action de bromure d'isoamyle-magnésium sur la butylidène-acétone ; il faut éviter pendant la formation du magnésien de trop élever la température car il se fait des quantités importantes de diméthyl octane.

C'est un liquide incolore, bouillant à 82-83° sous 5 mm.

Analyse :

Matière = 0,1936 ; CO² = 0,5542 ; H²O = 0,2308.

d'où

	Trouvé	Calculé
C ^o /o	78,07	78,26
H ^o /o	13,34	13,04

On a en outre :

$$d_4^{11} = 0,8382 ; \qquad n_D^{11} = 1,4434$$

d'où

$$\text{Réfraction moléculaire} \left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvé : 58,24} \\ \text{Calculé : 58,67} \end{array} \right.$$

Série aromatique.

PHÉNYL-2 HEPTÈNE-3 OL-2

ou : *phényl méthyl α-pentène carbinol.*



Quelle que soit la technique employée dans la préparation de cet alcool, le rendement ne dépasse pas 20 % ; il est abaissé par la formation de diphényle, puis par l'obtention de produits à hauts points d'ébullition, enfin par une réaction de coupure.

Distillé dans un vide de 6 mm., il passe à 115-116° C. ; c'est un liquide incolore, très réfringent, d'odeur assez agréable.

Analyse :

Matière = 0,1753 ; CO² = 0,5263 ; H²O = 0,1492

d'où

	Trouvé	Calculé
C ^o /o.....	81,88	82,10
H ^o /o.....	9,52	9,47

La détermination de ses constantes physiques m'a donné

$$d_4^{10} = 0,9614 ; \quad n_D^{14} = 1,5345$$

d'où

$$\text{Réfraction moléculaire} \left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvé} = 61,44 \\ \text{Calculé} = 59,64 \end{array} \right.$$

Cette exaltation assez forte de la réfraction moléculaire n'est pas explicable théoriquement. J'ai effectué un nombre considérable de rectifications très soignées sans trouver de variations notables dans cette réfraction. Cependant, chose curieuse, l'impureté qui élève ainsi la réfraction semble bouillir plus bas que l'alcool phényle, car la portion 113-114° sous 6 mm. a une réfraction encore plus élevée (61,49).

Il semble néanmoins hors de doute que nous avons affaire à un alcool non saturé ; il fixe le brome en solution chloroformique donne un dégagement gazeux avec les magnésiens, se déshydrate en fournissant un hydrocarbure diéthylénique ; enfin la réaction de coupure suivante ne s'explique que si l'on accorde à cette substance la formule précédente.

Réaction de coupure du méthyl phényl α -pentène carbinol.

En distillant cet alcool sous un vide de 12 à 15 mm., j'ai remarqué qu'il y avait toujours une portion passant au-dessous du point d'ébullition de l'alcool ; cette fraction présentait au réactif de Legal ¹ une réaction cétonique. Il ne pouvait s'agir de butylidène-acétone, car celle-ci distille vers 58-59° sous 15 mm. et la portion en question bouillait à 95-105°, d'autre part j'avais employé un excès de réactif magnésien. J'ai noté que cette fraction tendait à disparaître lorsque j'ai rectifié mon alcool sous une pression de 6 mm.

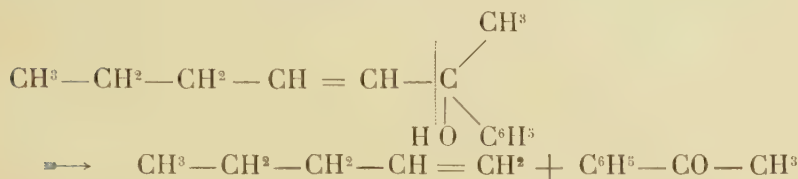
Après plusieurs distillations de cette portion 95°-105°, j'ai obtenu 2 gr. 5 d'un produit bouillant à 200-205° sous la pression ordinaire. Il donnait avec le réactif de Legal ¹ une coloration bleue ; l'odeur était celle de l'acétophénone. J'ai vérifié cette hypothèse en combinant cette substance avec la phénylhydrazine ; j'ai recueilli une phénylhydrazone bien cristallisée fondant à 105° ; ce qui est précisément le point de fusion de la phénylhydrazone de l'acétophénone. Enfin j'ai réussi à amorcer la cristallisation d'une petite quantité de ce produit.

J'ai pensé qu'il s'agissait là d'une réaction de coupure de l'alcool. J'ai répété l'expérience dans un vide de 50 mm. et je suis arrivé à couper l'alcool presque totalement ; j'ai constaté le dégagement d'un produit gazeux qui décolore le permanganate ; c'est probablement du pentène.

Il est bon de remarquer, que distillé à la pression ordinaire, l'alcool se déshydrate sans se couper.

1. *Liebigs Annalen*, 1892, t. 267, p. 372. La solution cétonique est additionnée de cinq gouttes d'une solution fraîchement préparée, de nitroprussiate de soude à 10 %, puis d'un centimètre cube de soude à 15 %, on obtient une coloration rouge qui vire au violet par l'acide acétique ; dans le cas particulier de l'acétophénone la teinte finale est bleue.

La coupure doit se produire de la manière suivante



Cette coupure n'a pas été constatée avec les autres alcools. A l'inverse de la réaction de coupure signalée par MM. V. Grignard et R. Escourou¹ pour les alcools tertiaires dérivés de la méthylhepténone naturelle, elle ne régénère pas la cétone primitive, mais une nouvelle cétone contenant le radical introduit par la condensation magnésienne ; cette orientation de la coupure doit être due à la position de la liaison éthylénique.

1. *C. R.* 1922, t. 176, p. 1860 ; Escourou, Thèse doctorat. Lyon.

CHAPITRE III

SUR UNE RÉACTION DE CONDENSATION

J'ai mentionné lors de la préparation des alcools tertiaires la faiblesse des rendements et la formation de produits à hauts points d'ébullition.

Dans l'action des composés organo-magnésiens sur l'éthylidène-acétone, Gry¹ signale aussi la formation de tels produits ; I. Vanine², faisant réagir le bromure d'isoamyle-magnésium sur l'œnanthol, a isolé un polymère de cet aldéhyde ; enfin récemment, Escourrou³ a trouvé que l'action des magnésiens sur la méthylhepténone donnait une petite quantité de di-méthylhepténone.

Nous avons pensé, M. Grignard et moi, que la formation de ces produits pouvait provenir des propriétés condensantes des alcoolates magnésiens.

En traitant les produits à points d'ébullition élevés obtenus dans nos condensations magnésiennes, nous avons réussi, après un nombre considérable de rectifications, à isoler un produit liquide bouillant à 145-147° sous 15 mm., qui, à l'analyse, nous a donné les chiffres suivants :

Analyse :

Matière = 0,1809 ; CO² = 0,5397 ; H²O = 0,1744
d'où

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁴ H ²² O
C°/°	81,37	81,55
H°/°	10,77	10,68

1. *Bull. Soc. Chim.*, 1908, t. 3 [4], p. 377.

2. *Bull. Soc. Chim.*, 1916, t. 20 [4], p. 495.

3. Thèse doctorat. Lyon.

ceci correspond à la condensation de deux molécules de butylidène-acétone avec élimination d'une molécule d'eau.

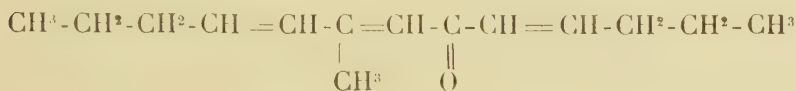
Nous avons déterminé les constantes suivantes :

$$d_4^{10} = 0,8833 ; \quad n_D^{10} = 1,4761$$

d'où

Réfraction moléculaire	}	Trouvé = 65,80
		Calculé = 65,46

pour la formule :



Effectivement ce produit absorbe le brome en solution chloroformique, à peu près pour 2, 7 doubles liaisons au lieu de 3. Il donne avec l'acide sulfurique la coloration rouge caractéristique des cétones non saturées¹. Avec l'hypoiodite de soude il n'y a pas formation d'iodoforme², il n'y a donc pas de groupement CO-CH³. Si l'on essaie de faire la phénylhydrazone ou la semi-carbazone on n'obtient pas de produit défini.

Cette méthyl-6 tridécatène-4-6-9-one-8 doit se former par aldolisation de deux molécules de butylidène-acétone sous l'influence des alcoolates magnésiens, puis déshydratation pendant la distillation.

Nous avons vérifié les propriétés condensantes de ces alcoolates en les faisant réagir sur un aldéhyde, puis sur une cétone, ce qui, outre la réaction de condensation, nous a permis de mettre en évidence une autre propriété des alcoolates magnésiens.

Action de l'éthylate iodo-magnésien sur le butanal.

On prépare comme d'habitude un dixième de molécule d'iodure de méthyle-magnésium, puis l'on introduit cinq grammes

1. Reddelien, *Ber. Chem. Gesell.*, 1912, t. 45, p. 2904.

2. Gunning, *Journ. Pharm. Chim.*, 1884, t. 4, p. 30.

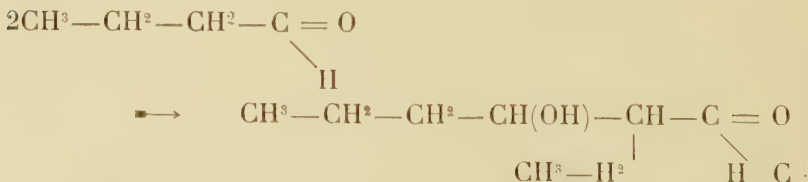
d'alcool absolue (théorie : 4 gr. 6). Lorsque la très vive réaction à laquelle donne lieu cette addition est calmée, on ajoute en une seule fois une demi-molécule de butanal bien sec (36 gr.) ; la solution étherée entre en ébullition un instant ; on chauffe alors trente minutes au bain-marie ; on laisse refroidir, on décompose, on neutralise par l'acide chlorhydrique à 10%, on lave avec un peu de bicarbonate de soude, on chasse l'éther en munissant le ballon d'une petite colonne à rectifier. Il reste un résidu légèrement visqueux présentant une odeur de bonbons anglais.

Si l'on distille à la pression ordinaire, il passe jusqu'à 130° un produit d'odeur agréable, qui, rectifié, distille à 122-125° ; il y en a cinq grammes environ. Par distillation dans le vide sous 14 mm., on isole vers 50-60° une deuxième portion assez faible, qui par rectification bout vers 163-165°, à la pression ordinaire. Enfin on trouve une troisième portion, la plus importante, qui distille entièrement entre 103-105°, sous 14 mm. ; il ne reste que 2 gr. à 2 gr. 5 de résidu qui n'a pas été examiné.

La première fraction (122-125°) est constituée par du butyrate d'éthyle ; la deuxième (163-165°) par du butyrate de butyle ; l'étude de ces deux portions a été faite par saponification. Enfin le produit principal (103-105° sous 14 mm.) a été identifié pour du di-butanal.

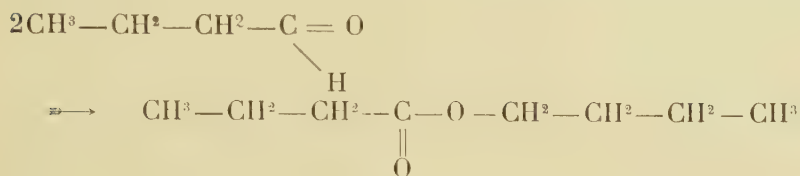
La formation de ces différents produits s'explique de la manière suivante :

L'éthylate iodo-magnésien $C^2H^5O MgI$ agit comme agent d'aldolisation sur l'aldéhyde butyrique :

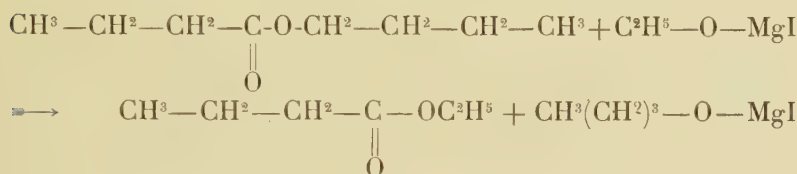


ce qui donne du di-butanal ; mais il peut aussi agir comme les

alcooolates d'aluminium ou de magnésium, dans la réaction de Tistchenko¹ :



en fournissant du butyrate de butyle, qui en présence de $\text{C}^2\text{H}^5\text{OMgI}$, donne par double décomposition partielle du butyrate d'éthyle :



M. V. Grignard² avait déjà signalé que l'action du bromure d'isoamyle-magnésium sur le formiate d'éthyle, donne, non pas le di-iosamyl carbinol, mais son formiate ; Stadnikoff³ avait fait également la même remarque, il avait de plus noté que si on prend un autre éther-sel, on obtient seulement l'alcool tertiaire, mais pas l'éther-sel du carbinol.

Nos observations sont parfaitement d'accord avec les expériences de Stadnikoff : Nous avons pensé pouvoir utiliser cette réaction de double décomposition pour préparer les éther-sels de nos alcools tertiaires éthyléniques qui se déshydratent très facilement. Mais nous avons dû y renoncer car les alcooolates iodo-magnésiens d'alcools tertiaires, ne donnent pas la réaction de double décomposition ; il est bon de remarquer que, par contre, les

1. *Chem. Centr.*, 1906 [2], p. 1552 et 1553.

2. Thèse doctorat. Lyon, 1901.

3. *Bull. Soc. Chim.*, 1915, t. 48, p. 422 ; 1916, t. 20 [4], p. 502.

alcoolates de magnésium ou d'aluminium fournissent cette réaction et ont été l'objet d'un brevet ¹.

Action de l'éthylate iodo-magnésien sur l'acétone.

Si on fait réagir de même, un dixième de molécule d'éthylate iodo-magnésien sur une demi-molécule d'acétone en solution étherée concentrée, on obtient après deux ou trois heures de chauffage dix à onze grammes de diacétone-alcool.

*Action de l'alcoolate iodo-magnésien du diméthyl
α-pentène carbinol sur la butylidène-acétone.*

Sous l'influence de l'alcoolate magnésien de cet alcool tertiaire, la butylidène-acétone se condense rapidement et totalement en di-butylidène-acétone, qui se déshydrate à la distillation pour donner la cétone triéthylénique déjà mentionnée.

La réaction secondaire de condensation, entrevue dans nos opérations magnésiennes, nous a donc conduit à toute une série de nouvelles réactions intéressantes. Cependant, en dehors de quelques aldols particulièrement sensibles à la déshydratation, notre méthode de condensation, en raison du coût des réactifs, restera plutôt une méthode de formation qu'une méthode de préparation; elle mérite toutefois d'être étudiée de plus près et nous nous réservons de le faire.

Mais il est un fait à retenir, c'est qu'elle aldolise sans crotonisation; une précaution importante est surtout de ne pas employer un acide minéral fort pour dissoudre la magnésie, ceci afin d'éviter la mise en liberté d'iode qui amènerait fatalement la déshydratation de l'aldol.

1. Brevet Français : 531, 960. Société dite : Laboratoire-Usine, 1922.

CHAPITRE IV

HYDROCARBURES DIÉTHYLÉNIQUES

Le nombre des hydrocarbures diéthyléniques pendant longtemps assez restreint, s'est considérablement accru depuis que la méthode magnésienne a permis d'obtenir facilement les alcools éthyléniques.

Ces alcools possèdent des facilités de déshydratation assez variables, en rapports étroits avec la classe de l'alcool, la forme de la chaîne et la proximité de la double liaison.

Si les alcools primaires et même secondaires résistent assez bien aux agents de déshydratation, par contre les alcools tertiaires se déshydratent en général sans difficulté ; quelquefois par simple distillation à la pression ordinaire, souvent, par action des agents d'éthérification, chlorures et anhydrides d'acides.

La proximité de la double liaison et de l'hydroxyle, semble augmenter l'aptitude à la déshydratation ; une substitution en β de la fonction alcool paraît aussi agir dans le même sens. C'est ainsi que par action de l'iodure de méthyle-magnésium sur l'oxyde de mésityle, M. Grignard a obtenu le diméthyl-2-4 pentadiène-2-4 ; on arrive bien à isoler le diméthyl-2-4 pentène-3 ol-2, mais seulement avec de mauvais rendements, tellement il se déshydrate facilement¹ ; on connaît bien d'autres exemples de cette aptitude à la déshydratation, exaltée par le rapprochement de ces fonctions².

1. *C. R.*, 1900, t. 430, p. 1323.

2. Thèse doctorat. Lyon.

Parmi les travaux effectués dans cette voie, je rappellerai celui de J. Reif¹ qui a préparé les hydrocarbures diéthyléniques dérivés des alcools secondaires obtenus par action des composés magnésiens sur l'aldéhyde crotonique; celui de Gry², qui a également signalé la facilité de déshydratation des alcools tertiaires dérivés de l'éthylidène-acétone.

Des hydrocarbures du même type ont aussi été préparés par P. Abelmann³, à partir de l'aldéhyde tiglique et par E. Bielouss⁴, avec la méthyl éthyl acroléine; enfin récemment, R. Escourrou⁵ a fait connaître ceux que donnent les alcools tertiaires dérivés de la méthylhepténone naturelle.

J'ai déjà mentionné, lors de la préparation de mes alcools tertiaires éthyléniques, leur grande aptitude à la déshydratation. L'anhydride acétique ne donne pas l'acétate, mais l'hydrocarbure et il suffit de les distiller à la pression ordinaire pour les déshydrater. La déshydratation par ce dernier moyen est une réaction violente et irrégulière; les gouttelettes d'eau retombant dans l'alcool (qui bout beaucoup plus haut), y sont brusquement vaporisées et provoquent des soubresauts qui entraînent de l'alcool non encore déshydraté.

J'ai cherché à faciliter l'élimination de l'hydroxyle par action de traces d'iode ou d'acide sulfurique ou bien par l'acide métaphosphorique. L'emploi de l'iode n'est pas à recommander, car ce métalloïde est fixé par les corps en présence, on recueille des produits iodés dont il est difficile de se débarrasser.

L'acide métaphosphorique, déjà utilisé par Escourrou pour la préparation de ses diènes, convient parfaitement; on chauffe au bain d'huile à 145-150°, pendant quatre ou cinq heures, des quantités équimoléculaires d'alcool et d'acide métaphosphorique, on obtient l'hydrocarbure débarrassé d'alcool.

1. Thèse doctorat. Lyon.

2. *Bull. Soc. Chim.*, 1908, t. 3[4], p. 377.

3. Thèse doctorat. Lyon.

4. Thèse doctorat. Nancy.

5. Thèse doctorat. Lyon.

L'acide sulfurique à l'état de traces, donne une déshydratation régulière, cependant il semble favoriser la coupure des alcools à poids moléculaire élevé.

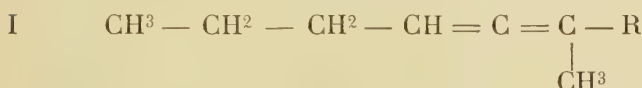
Ces hydrocarbures diéthyléniques se présentent comme des liquides incolores, d'odeur assez agréable, bouillant 30 à 35° plus bas que l'alcool initial.

Ils absorbent le brome en solution chloroformique, mais par évaporation du dissolvant, ils perdent de l'acide bromhydrique.

Leur réfraction moléculaire est assez fortement exaltée par suite de la présence de deux doubles liaisons conjuguées; cependant de petites quantités d'eau, qu'il est difficile d'éliminer, tendent toujours à l'abaisser plus ou moins.

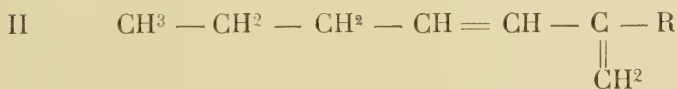
A priori la déshydratation de mes alcools peut se faire de trois façons différentes.

L'hydroxyle peut s'éliminer avec un hydrogène pris dans la chaîne, en donnant un hydrocarbure allénique :

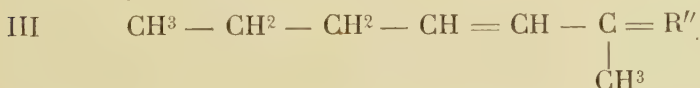


Cependant, d'après ce que l'on sait sur les modes de formation de ces composés, il était à prévoir que la déshydratation n'irait pas dans ce sens; effectivement les hydrocarbures obtenus ne précipitent pas le bichlorure de mercure.

L'élimination peut avoir lieu avec un hydrogène du radical méthyl :



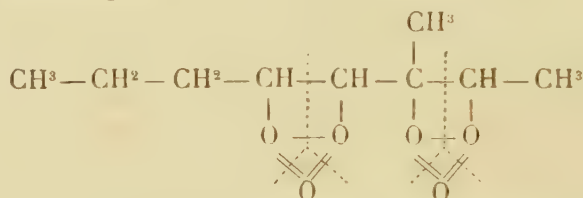
ou bien avec un hydrogène pris sur le radical introduit par l'opération magnésienne :



Il convenait d'établir la constitution de ces hydrocarbures ; j'ai soumis à l'ozonisation le méthyl octadiène et le méthyl déca-diène. J'ai constaté que ces hydrocarbures étaient un mélange des deux formes possibles de déshydratation ; une forme est prédominante, c'est celle dont je donnerai la formule au début de la description. Dans le cas du méthyl octadiène j'ai dosé l'une de ces formes.

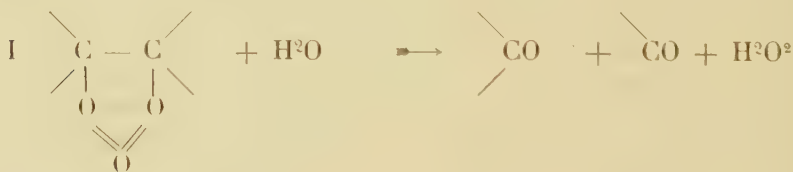
L'action de l'ozone sur les combinaisons organiques a été étudiée principalement par Harries.

On admet que l'ozone se fixe de la manière suivante¹ sur les liaisons éthyléniques.



Cet ozonide traité par l'eau est hydrolysé, et donne des aldéhydes ou des cétones ; ici par exemple, le butanal, l'éthanal et le méthyl glyoxal.

En fait les choses sont beaucoup plus compliquées ; quoique l'on opère en milieu aussi anhydre que possible, en l'espèce le tétrachlorure de carbone², on ne peut éviter la présence de petites quantités d'humidité qui hydrolysent partiellement l'ozonide pendant sa formation :



1. Harries, *Liebigs Annalen*, 1905, t. 341, p. 311.

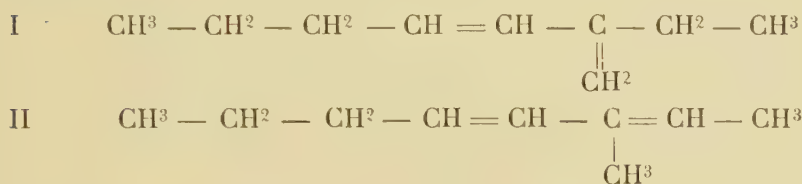
2. Le tétrachlorure de carbone présente sur le chloroforme l'avantage de ne pas donner d'oxychlorure de carbone ; Harries, *Liebigs Annalen*, 1905, t. 343, p. 340.

Ces aldéhydes peuvent être oxydés, soit par action directe de l'ozone, soit par action de l'eau oxygénée qui a pris naissance.

D'autre part, même en l'absence complète d'humidité, l'ozonide peut se décomposer en donnant immédiatement l'acide¹.



Si l'on admet pour le méthyl octadiène, la possibilité des deux formes :



l'éthyl-2 heptadiène-1-3 (forme I) donnera du butanal, du formol, de l'aldéhyde éthylglyoxylique et leurs produits d'oxydation : acide butyrique, acide formique, acide carbonique et propyonyl formique.

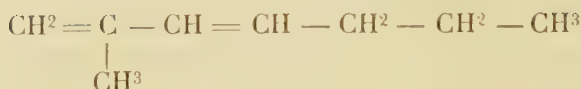
Le méthyle-2 octadiène-2-4 (forme II) nous donnera du butanal, du méthyl glyoxal², de l'éthanal et les produits d'oxydation : acide butyrique, acide acétique, acide pyruvique.

La différenciation des deux formes peut se faire par le formol et l'éthanal. Mais le dosage de l'une des formes, de la forme I par exemple, implique le dosage du formol, de l'acide formique, et de l'acide carbonique ; ces trois substances provenant de l'oxydation du groupe $\text{CH}^2 =$. Ce dosage sera donné lors de la description du méthyl octadiène.

1. Weyl, *Les méthodes de la chimie organique*.

2. Harries, *Berichte Chem. Gesell.*, 1905, t. 38, p. 1630.

MÉTHYL-2 HEPTADIÈNE-4-3



Cet hydrocarbure a été obtenu, d'abord, par action de l'anhydride acétique sur le méthyl-2 heptène-3 ol-2, dans le but de préparer son acétate¹; l'alcool tertiaire ne résiste pas à l'action de l'agent d'éthérisation et est déshydraté. Je l'ai également préparé en distillant l'alcool en présence d'une trace d'acide sulfurique.

Quinze grammes d'alcool et une goutte d'acide sulfurique, sont placés dans un ballon surmonté d'une petite colonne à rectifier; on chauffe à faible flamme, la déshydratation s'opère régulièrement, on recueille un mélange d'eau et d'hydrocarbure; on sèche sur le chlorure de calcium, et distille sur la baryte caustique, on rectifie sur un grain de sodium. On recueille l'hydrocarbure bouillant à 129-131° sous 745 mm.

La rectification sur le sodium est absolument nécessaire pour éliminer les traces d'eau que ces hydrocarbures retiennent énergiquement, malheureusement on perd 30 à 40 % de l'hydrocarbure, qui est résinifié.

Ce diène est un liquide incolore, très mobile, d'odeur assez agréable, il décolore le permanganate et fixe le brome en solution chloroformique.

Analyse :

Matière = 0,1523; CO² = 0,4890; H²O = 0,1757
d'où

	Trouvé	Calculé
C°/°	87,55	87,27
H°/°	12,91	12,73

1. M. Grignard a déjà signalé que l'action de l'anhydride acétique sur le phényl diméthyl carbinol donne le produit de déshydratation (Thèse doctorat).

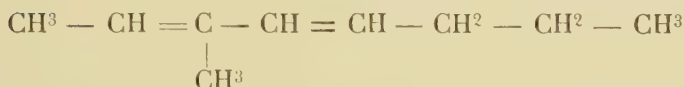
J'ai déterminé les constantes suivantes :

$$d_{13}^{4} = 0,7673 ; \quad n_{D}^{13} = 1,4605$$

$$\text{d'où} \quad \text{Réfraction moléculaire} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvé} = 39,30 \\ \text{Calculé} = 38,21 \end{array} \right.$$

Cet hydrocarbure ne peut exister que sous une seule forme.

MÉTHYL-3 OCTADIÈNE-2-4



Ce diène a été obtenu par distillation de l'éthyl méthyl α -pentène carbinol à la pression ordinaire, en présence d'une trace d'acide sulfurique.

C'est un liquide mobile, incolore, d'odeur assez agréable, distillant à 155-157° sous 750 mm.

Analyse :

$$\text{Matière} = 0,1626 ; \quad \text{CO}^2 = 0,5171 ; \quad \text{H}^2\text{O} = 0,1830$$

d'où

	Trouvé	Calculé
C/o	86,73	87,01
H/o	12,60	12,99

Ses constantes physiques sont :

$$d_4^{13} = 0,7817 ; \quad n_D^{13} = 1,4626$$

d'où

$$\text{Réfraction moléculaire} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvé} = 43,66 \\ \text{Calculé} = 42,82 \end{array} \right.$$

Constitution

J'ai soumis à l'action de l'oxygène ozonisé un cinquantième de molécule de l'hydrocarbure (soit 2 gr. 8), dissous dans dix grammes de tétrachlorure de carbone séché sur le chlorure de calcium.

L'oxygène ozonisé passe d'abord dans la solution du diène à oxyder, convenablement refroidie par de la glace, puis se rend, dans deux barboteurs à eau également refroidis ; finalement, le courant gazeux traverse deux flacons de Durand, contenant une quantité connue de baryte titrée destinée à arrêter le gaz carbonique.

L'oxygène ozonisé avait une teneur de 3 gr. à 3 gr. 5 d'ozone par 100 grammes d'oxygène pour une vitesse de 160 à 170 centimètres cubes à la minute.

L'ozonide une fois formé est traité avec précaution par une solution aqueuse de gaz sulfureux, en quantité calculée pour détruire l'eau oxygénée qui a pu prendre naissance par décomposition de l'ozonide.

Le tétrachlorure de carbone est soumis à une extraction par l'eau jusqu'à non acidité ; c'est sur cette solution aqueuse qu'est faite l'étude des produits de décomposition.

On se trouve en présence de trois solutions.

- 1° La liqueur de baryte titrée ;
- 2° Les eaux de barbotage ;
- 3° L'eau d'extraction du tétrachlorure de carbone.

A) *Hypothèse d'une déshydratation sur le radical éthyl.* — Recherche de l'éthanal.

La présence d'aldéhydes dans les liqueurs 2 et 3 a été mise en évidence par l'essai du miroir d'argent¹. J'ai fait la recherche de l'éthanal dans la liqueur 2 ; celle-ci en effet ne doit contenir que des produits volatils (butanal, éthanal, formol et leurs produits d'oxydation), il est peu probable que les autres produits de l'ozonisation, aldéhydes-cétones, acides cétoniques aient pu être entraînés.

J'ai utilisé la réaction² de Rimini qui consiste à additionner

1. Tollens, *Ber. Chem. Gesell.*, 1881, t. 14, p. 1950 ; 1882, t. 15, p. 1635.

2. Rimini, *Zeitschrift für Anal. Chemie*, 1904, t. 43, p. 517.

la solution aldéhydique, de pipéridine, puis de nitroprussiate de sodium, il se produit une coloration bleue intense. Cette réaction n'est pas donnée par le butanal ni par le formol. Je dois ajouter comme autre preuve de la présence d'éthanal, qu'une partie de celui-ci entraînée par le tétrachlorure de carbone, a été retrouvée aldolisée dans l'absorbant à baryte. Ce produit distillé à la pression ordinaire avait une odeur piquante d'aldéhyde crotonique.

B) *Hypothèse d'une déshydratation sur le radical méthyl.* — Recherche du formol.

J'ai reconnu la présence du formol au moyen du réactif de Grosse-Bohle¹ (solution chlorhydrique de fuchsine sulfite); ce réactif ne se colore qu'en présence de formol.

Dosage de la forme : Ethyl-2 heptadiène-1-3.

Principe du dosage².

Comme je l'ai déjà exposé, il ne suffit pas pour connaître le pourcentage de cette forme de l'hydrocarbure de doser le formol ; il faut encore doser les produits d'oxydation de cet aldéhyde, c'est-à-dire l'acide formique et l'acide carbonique.

Une molécule d'acide carbonique correspondant à une molécule d'acide formique, soit à une molécule de formol, et par conséquent à une molécule de diène à $\text{CH}^2 =$.

En définitive le dosage de cette forme d'hydrocarbure sera représentée par la somme des dosages d'acide carbonique, d'acide formique et de formol.

1° Dosage du gaz carbonique dans la baryte.

Ce dosage a été fait par la méthode de Warder³ ; on dose la totalité de la baryte et la moitié du carbonate avec une solution

1. *Nachweis organischer Verbindungen* von Rosenthaler.

2. *American Chemical Journal*, 1881, t. 3, p. 55.

3. Je tiens à remercier M. J. Dœuvre, préparateur de Chimie générale, qui a bien voulu me communiquer les résultats de son intéressante étude sur les ozonides.

chlorhydrique décimale en présence de phénolphtaléine, puis l'on continue l'addition d'acide titré jusqu'à virage à l'hélianthine, ce qui permet de doser la deuxième moitié du carbonate.

La quantité de gaz carbonique ainsi dosé correspond à 1, 5% de forme à $\text{CH}^2 =$.

2° Dosage de l'acide formique.

J'ai effectué le dosage de cet acide par décomposition au moyen d'oxyde rouge de mercure¹. Le gaz carbonique qui se dégage est recueilli dans une solution de baryte et titré.

Ce dosage présentait une certaine difficulté dans l'eau d'extraction du tétrachlorure de carbone, étant donné la présence d'acides α -cétoniques qui pouvaient se décomposer au contact de l'oxyde de mercure en donnant du gaz carbonique. Sur les conseils de M. Grignard, j'ai combiné avant le dosage ces acides cétoniques à la phénylhydrazine, ce qui m'a permis de les séparer.

La quantité d'acide formique trouvée, soit dans les eaux de barbotage, soit dans les eaux d'extraction, correspond au total à : 18,9% de forme : éthyl-2 heptadiène-1-3.

3° Dosage du formol.

En raison des très faibles quantités de formol présentes (de 0,04 à 0,08 pour 1000), il était impossible de les doser par les méthodes volumétriques ou pondérales habituelles. J'ai donc opéré par colorimétrie au moyen du réactif de Grosse-Bohle en comparant l'intensité des colorations avec celles de solutions types obtenues par dilution de solutions plus concentrées, exactement titrées.

La quantité de formol trouvée correspond à 1,9% d'hydrocarbure à CH^2 pendant.

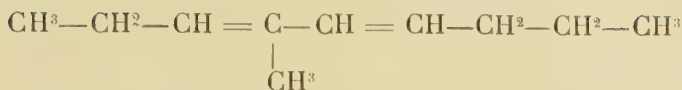
Il y a donc au total : $1,5 + 18,9 + 1,9 = 22,3\%$ d'éthyl-2 heptadiène-1-3, soit environ un quart de l'hydrocarbure.

1. Liebig, *Liebigs Annalen*, 1834, t. 3, p. 208 ; 1849, t. 17, p. 74.

Goebel, *Pharmatz. Centr.*, 1833, t. 4, p. 224.

Varet, *C. R.*, 1905, t. 140, p. 1642.

MÉTHYL-4 NONADIÈNE-3-5



Ce diène a aussi été obtenu par distillation sous la pression ordinaire, de l'alcool tertiaire, en présence d'une trace d'acide sulfurique. Séché sur le chlorure de calcium, puis rectifié sur le sodium, il bout à 170-172° sous 745 mm.

C'est un liquide incolore, d'odeur agréable.

Analyse :

Matière = 0,1528 ; CO² = 0,4855 ; H²O = 0,1752

d'où

	Trouvé	Calculé
C %	86,66	86,95
H %	12,83	13,04

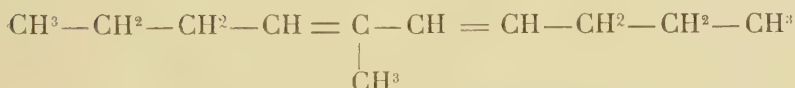
Il présente les constantes suivantes :

$$d_{4}^{13}=0,7873 ; \quad n_{D}^{13}=1,4595$$

d'où

$$\text{Réfraction moléculaire} \left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvé} = 47,96 \\ \text{Calculé} = 47,44 \end{array} \right.$$

MÉTHYL-5 DÉCADIÈNE-4-6



Quinze grammes de butyl méthyl α-pentène carbinol ont été chauffés pendant huit heures à 145-150° avec huit grammes d'acide métaphosphorique. On suit la déshydratation à l'odeur. Après cinq heures, l'odeur de l'alcool tertiaire a disparu. On décante, on sèche sur le chlorure de calcium, on distille, puis rectifie sur un grain de sodium.

L'hydrocarbure, liquide incolore, assez mobile, passe à 187-189°, sous 742 mm.

Analyse :

Matière = 0,2407 ; $\text{CO}^2 = 0,7654$; $\text{H}^2\text{O} = 0,2818$
d'où

	Trouvé	Calculé
C %	86,73	86,84
H %	13,10	13,15

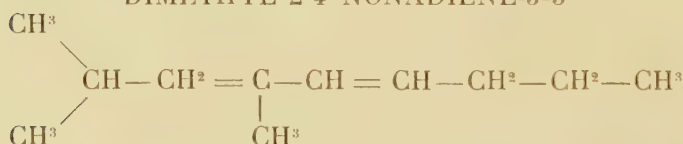
Il a pour constantes physiques :

$$d_4^{14} = 0,7858 ; \quad n_D^{14} = 1,4603$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Réfraction moléculaire} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Trouvé} = 53,01 \\ \text{Calculé} = 52,06 \end{array}$$

J'ai ozonisé cet hydrocarbure en solution aqueuse légèrement acétique, de manière à combiner la formation et la décomposition de l'ozonide ; j'ai constaté la présence de formol, d'acide formique et d'acide carbonique ; ce diène existe donc aussi sous les deux formes.

DIMÉTHYL-2-4 NONADIÈNE-3-5



Cet hydrocarbure s'obtient par déshydratation de l'isobutyl méthyl α -pentène carbinol au moyen de l'acide métaphosphorique. Le rendement est assez faible.

Ce diène distille à 181-183° sous 752 mm.

Analyse :

Matière = 0,1581 ; $\text{CO}^2 = 0,5018$; $\text{H}^2\text{O} = 0,1850$
d'où

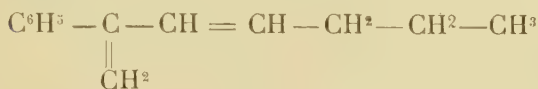
	Trouvé	Calculé
C %	86,56	86,84
H %	13,09	13,15

J'ai déterminé :

$$d_{\frac{15}{4}} = 0,7931 ; \quad n_{\frac{14}{D}} = 1,4573$$

$$\text{d'où} \quad \text{Réfraction moléculaire} \left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvé} = 52,23 \\ \text{Calculé} = 52,06 \end{array} \right.$$

MÉTHÈNE-1 PHÉNYL-1 HEXÈNE-2



Par chauffage du phényl méthyl α -pentène carbinol, pendant sept heures à 145-150°, avec un excès d'acide métaphosphorique, cet hydrocarbure est obtenu avec un assez faible rendement. Après rectification sur du sodium, il distille à 246-248° sous pression ordinaire.

Analyse :

$$\text{Matière} = 0,1835 ; \quad \text{CO}^2 = 0,6109 ; \quad \text{H}^2\text{O} = 0,1270$$

d'où

	Trouvé	Calculé
C %	90,80	90,70
H %	7,74	7,56

Ses constantes physiques sont les suivantes :

$$d_{\frac{15}{4}} = 0,9384 ; \quad n_{\frac{14}{D}} = 1,5422$$

$$\text{d'où} \quad \text{Réfraction moléculaire} \left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvé} = 57,70 \\ \text{Calculé} = 57,77 \end{array} \right.$$

Ce diène n'étant pas allénique ne peut exister que sous une seule forme, celle à $\text{CH}^2 =$ pendant.

TROISIÈME PARTIE

ACTION DES COMPOSÉS ORGANO-MAGNÉSIENS SUR L'HEPTANOL-4 ONE-2

CHAPITRE PREMIER

L'application de la réaction organo-magnésienne aux corps contenant des fonctions complexes a permis d'ouvrir à la synthèse organique un nouveau champ d'activité. Je rappellerai brièvement les travaux effectués dans le but de préparer des glycols par action des magnésiens sur les aldols et les cétoles.

Je mentionnerai cependant le travail de Thiele et Balhorn¹ qui, appliquant la réaction de Grignard²-Valeur³, au para phtalate de méthyle, préparèrent le premier glycol obtenu par la méthode magnésienne, et celui de Kalichet⁴ qui fit agir les magnésiens sur le diméthyl malonate d'éthyle.

Kling⁵ a étudié l'action des composés magnésiens sur l'acétol ; Zwieauer⁶ a condensé les iodures de méthyle, d'éthyle et de propyle-magnésium avec l'aldol formisobutyrique, l'aldol éthylique, l'aldol propylique ; Thiele, Franke et Kohn⁷ ont préparé toute une série de glycols à partir de l'acétaldol, du diacétone-alcool, de l'alcool acéto-butyrique et de l'alcool acéto-propy-

1. *Berichte Chem. Gesel.*, 1904, t. 37 [2], p. 1469.

2. *C. R.*, 1901, t. 132, p. 336 ; Thèse doctorat. Lyon, 1901.

3. *C. R.*, 1901, t. 132, p. 833.

4. *Bull. Soc. Chim.*, 1915, t. 18 [4], p. 6.

5. *C. R.*, 1903, t. 137, p. 756.

6. *Monatsh. f. Chemie*, 1906, t. 27, p. 1097.

7. *Monatsh. f. Chemie*, 1906, t. 27, p. 1107.

lique ; à peu près à la même époque, Lemaire¹ obtint la pinacone malonique par action de l'iodure de méthyle-magnésium sur le diacétone-alcool ; P. Abelmann² fit agir les dérivés magnésiens méthylés, éthylés, propylés, sur l'aldol éthyl-propylique. Enfin tout récemment, MM. Locquin et Sung Wouseng³ ont donné une méthode générale de préparation des pinacones par action des magnésiens sur les α -hydroxycétone en $\text{CO} - \text{CH}^3$.

J'ai fait agir l'iodure de méthyle, les bromures d'éthyle et de phényle-magnésium sur l'heptanol-4 one-2, cétole dont la préparation a été décrite dans la première partie de ce mémoire ; j'ai ainsi obtenu les glycols correspondants qui sont le diméthyl-1-1 propyl-3 triméthylène-glycol, l'éthyl-1 méthyl-1 propyl-3 triméthylène-glycol et le phényl-1 méthyl-1 propyl-3 triméthylène-glycol.

Ces glycols se préparent avec des rendements excellents atteignant jusqu'à 90 % pour le premier terme et 75 % pour le glycol phénylé. Il est intéressant de rapprocher ces résultats de ceux obtenus dans l'action des mêmes composés magnésiens sur la butylidène-acétone ; il semble donc que la présence d'une double liaison en β du carbonyle diminue l'activité de ce carbonyle dans la réaction magnésienne. Un autre fait à retenir, c'est que je n'ai jamais obtenu de glycol de réduction. Cette réaction anormale signalée par Sabatier et Maihle⁴, puis par P. Abelmann⁵, n'a jamais été constatée aussi bien avec les composés magnésiens aliphatiques qu'avec le dérivé aromatique. Il faut également mentionner la grande différence d'activité réactionnelle qui existe entre cette β -hydroxycétone et les α -hydroxycétone étudiées par MM. R. Locquin et Sung Wouseng ; alors que ces dernières ne réagissent que d'une manière incomplète avec les composés

1. *Bull. Acad. Royale Belgique*, 1906, t. 142, p. 971.

2. Thèse doctorat. Lyon, 1910.

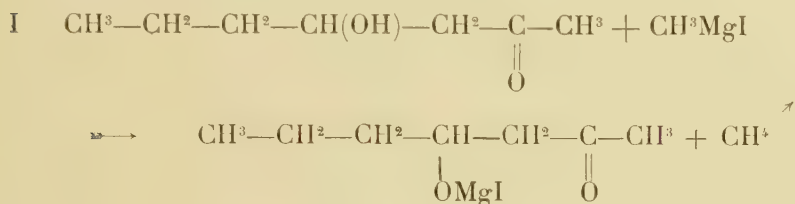
3. *C. R.*, 1923, t. 176, p. 682.

4. *C. R.*, 1905, t. 144, p. 298.

5. Thèse doctorat (*loc. cit.*).

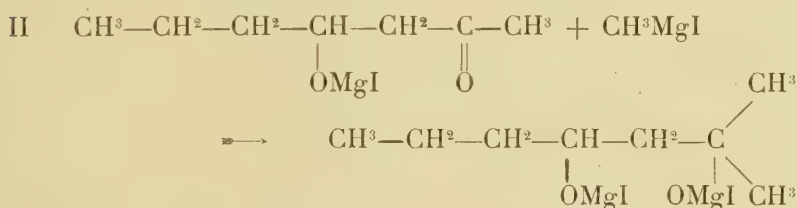
magnésiens, au contraire avec l'heptanol-4 one-2, la réaction est totale. Enfin je n'ai jamais constaté de déshydratation du glycol ou du cétol au cours de l'opération magnésienne.

Lorsqu'on fait tomber l'heptanol-4 one-2 dans un magnésien, il se produit deux réactions : le dérivé magnésien réagit d'abord sur l'hydroxyle alcoolique, ce qui donne lieu à la formation de l'hydrocarbure correspondant au magnésien :

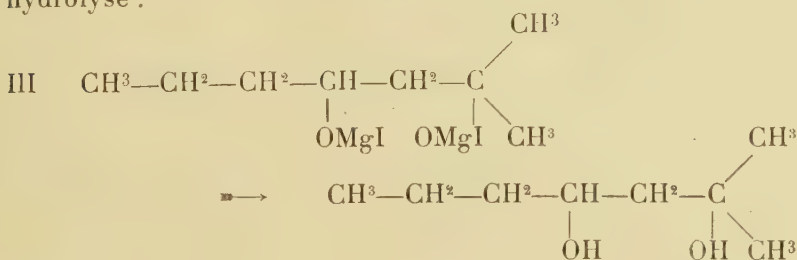


Cette première phase correspond à une perte sèche en dérivé magnésien, d'autre part, si l'hydrocarbure est gazeux il y a entraînement d'une certaine quantité d'éther.

L'alcoolate magnésien ainsi formé entre en réaction avec une seconde molécule de magnésien :



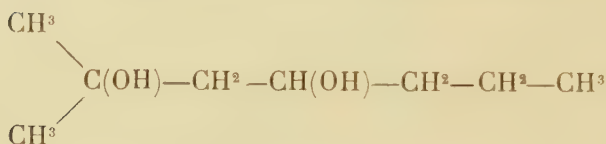
On obtient un di-alcoolate magnésien qui fournit le glycol par hydrolyse :



Ces glycols sont des liquides incolores, d'odeur assez faible, d'autant plus visqueux qu'ils sont plus condensés en carbone ; ils sont peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'éther ; par acétylation, ils se déshydratent partiellement.

MÉTHYL-2 HEPTANE DIOL-2-4

ou : *diméthyl-1-1 propyl-3 triméthylène glycol.*



Deux molécules un quart d'iodure de méthyle-magnésium sont préparées dans 440 grammes d'éther anhydre, puis l'on ajoute une molécule (130 gr.) d'heptanol-4 one-2 dissoute dans 140 grammes d'éther ; la réaction est très vive, l'addition doit être faite lentement par suite de la formation d'abondantes mousses à la surface du liquide. En utilisant la machine à agiter de M. Grignard, la réaction se poursuit très régulièrement. L'addition du cétol terminée, je laisse reposer pendant quatre heures et je décompose comme d'habitude.

Je recueille entre 98-99° C, sous 5 mm., le glycol avec un rendement de 90 %.

C'est un liquide incolore, très légèrement visqueux.

Analyse :

Matière = 0,1890 ; CO² = 0,4546 ; H²O = 0,2094
d'où

	Trouvé	Calculé
C %.....	65,60	65,75
H %.....	12,40	12,32

J'ai déterminé les constantes physiques suivantes :

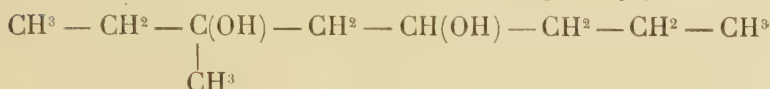
$$d_{4}^{11} = 0,9127 ; \quad n_{D}^{11} = 1,4405$$

d'où

$$\text{Réfraction moléculaire } \left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvé} = 42,21 \\ \text{Calculé} = 42,19 \end{array} \right.$$

MÉTHYL-3 OCTANE DIOL-3-3

ou : *Éthyl-1 méthyl-1 propyl-3 triméthylène glycol.*



Ce glycol se prépare comme le précédent en faisant agir deux molécules un quart de bromure d'éthyle-magnésium sur une molécule d'heptanol-4 one-2.

Le rendement atteint 80 %.

C'est un liquide incolore, plus visqueux que le précédent ; il distille à 111-112°, sous 5 mm.

Analyse :

$$\text{Matière} = 0,1591 ; \quad \text{CO}^2 = 0,3948 ; \quad \text{H}^2\text{O} = 0,1787$$

d'où

	Trouvé	Calculé
C %.....	67,68	67,50
H %.....	12,57	12,50

On a en outre :

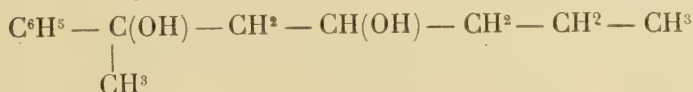
$$d_{4}^{11} = 0,9174 ; \quad n_{D}^{11} = 1,4473$$

d'où :

$$\text{Réfraction moléculaire } \left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvé} = 46,63 \\ \text{Calculé} = 46,61 \end{array} \right.$$

PHÉNYL-2 HEPTANE DIOL-2-4

ou : *Phényl-1 méthyl-1 propyl-3 triméthylène glycol.*



Ce glycol a été préparé en mettant en réaction deux molécules et demie de bromure de phényle-magnésium sur une molécule de cétone; cet excès de magnésien est nécessaire par suite de la formation de diphényle.

A la distillation, on trouve d'abord du benzène, puis du diphényle qui cristallise dans le ballon récepteur en jolies paillettes blanches, enfin le glycol qui passe à 150-152° C. sous 5 mm. Une rectification soignée permet d'éliminer la petite quantité de diphényle qui souille encore le glycol. Le rendement est d'environ 75 %.

C'est un liquide incolore, très visqueux, distillant à 151-152°, sous 5 mm.

Analyse :

Matière = 0,1504 ; CO₂ = 0,4131 ; H₂O = 0,1314
d'où

	Trouvé	Calculé
C %.....	74,91	75
H %.....	9,77	9,61

J'ai aussi déterminé :

$$d_4^{11} = 1,021 ; \quad n_D^{11} = 1,5170$$

d'où

$$\text{Réfraction moléculaire} \left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvé} = 61,61 \\ \text{Calculé} = 61,68 \end{array} \right.$$

Étant donné la grande viscosité du liquide, la détermination de ces dernières constantes offre quelques difficultés, surtout pour l'emploi du picnomètre à affleurement. Cependant il est impossible de déterminer la densité au moyen de la balance de Mohr, car la viscosité du glycol rend la position d'équilibre du fléau tout à fait imprécise.

CHAPITRE II

DÉSHYDRATATION DES GLYCOLS

La déshydratation des glycols des différentes classes a déjà été l'objet de nombreux travaux ; cependant l'élimination d'un hydroxyle dans les β -glycols contenant une fonction tertiaire associée à une fonction secondaire a été peu étudiée.

Lemaire ¹ a essayé de déshydrater la pinacone malonique, puis Franke et Kohn ², dans le but d'obtenir l'alcool éthylénique, ont déshydraté le glycol résultant de l'action de l'iodure de méthyle-magnésium sur l'alcool acéto-butyrique.

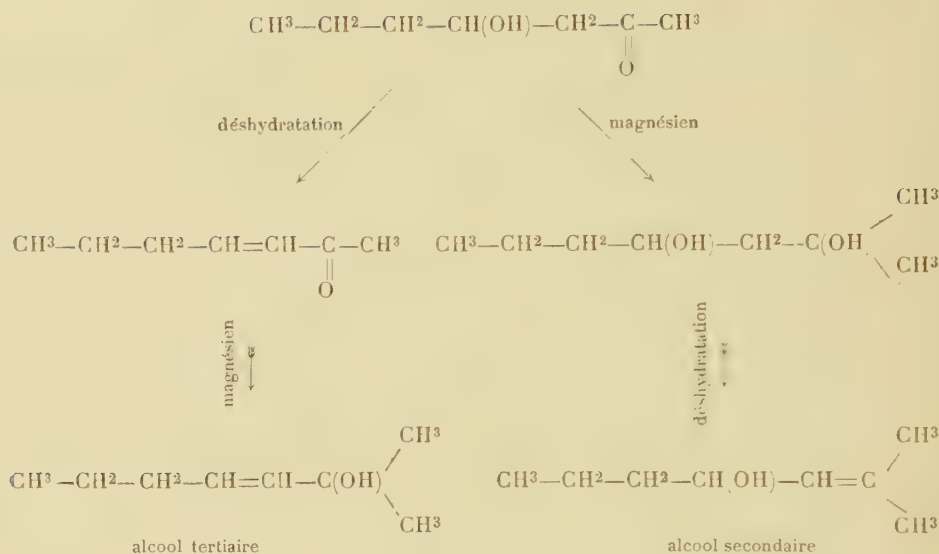
La différence de stabilité à l'action de la chaleur des diverses classes d'alcools est connue depuis longtemps ; Kling et Viard ³ en ont fait une étude systématique. Il y avait donc lieu de penser que, soumis à l'action de la chaleur, nos glycols se déshydrateraient en perdant d'abord leur fonction alcool tertiaire ; les alcools secondaires ainsi préparés étant isomères des alcools tertiaires précédemment décrits. Ces deux séries d'alcools seraient donc obtenues à partir d'une même matière première, selon l'ordre dans lequel on effectuerait les opérations nécessaires (Voir p. 74).

Je mentionnerai immédiatement un fait assez curieux, c'est que l'alcool secondaire résultant de la déshydratation du diméthyl-1 propyl-3 triméthylène glycol bout à une température inférieure à celle de son isomère tertiaire. Il est juste de remar-

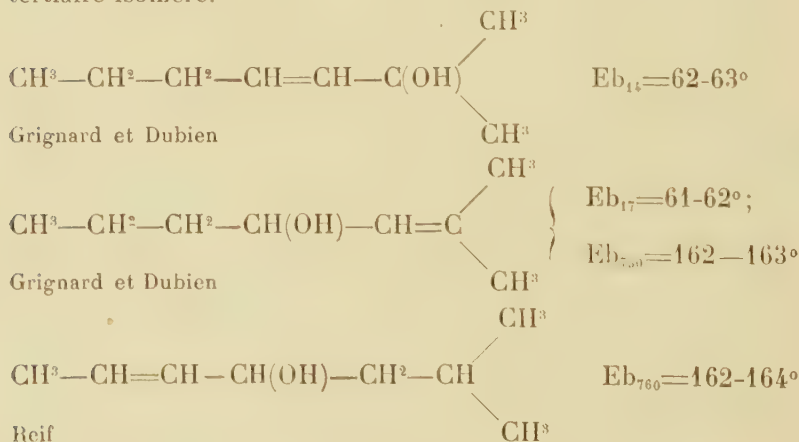
1. *Bull. Acad. Royale Belg.*, 1909, p. 145 (*loc. cit.*).

2. *Monatsh. f. Chemie*, 1907, t. 28, p. 997 (*loc. cit.*).

3. *Bull. Soc. Chim.*, 1904, t. 31[3], p. 783.



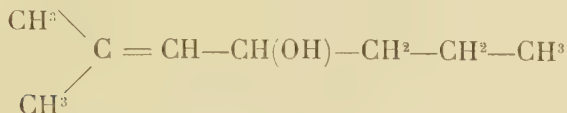
quer que J. Reif a obtenu un alcool secondaire, isomère du mien, par action du bromure d'isoamyle-magnésium sur l'aldéhyde crotonique. Cet alcool, distillant à la même température que mon alcool secondaire, distille aussi plus bas que l'alcool tertiaire isomère.



Cette anomalie n'a été constatée que pour ce premier terme, car le point d'ébullition de l'alcool éthylyé secondaire se relève et tend à devenir normal, c'est-à-dire à être au-dessus de celui de l'alcool tertiaire isomère.

Les alcools ainsi obtenus sont des liquides incolores, fixant le brome en solution chloroformique, décolorant le permanganate. Ils distillent sans décomposition à la pression ordinaire, ce qui les distingue nettement des alcools tertiaires; ils donnent des allophanates bien cristallisés.

MÉTHYL-2 HEPTÈNE-2 OL-4



Cet alcool secondaire a été préparé en distillant à la pression ordinaire le diméthyl-1-1 propyl-3 triméthylène glycol.

Trente grammes de glycol sont placés dans un ballon surmonté d'une petite colonne; on chauffe doucement, l'alcool distille avec de l'eau, on décante, on sèche sur le chlorure de calcium et rectifie à la pression ordinaire. On trouve d'abord une portion 125-135° constituée par de l'hydrocarbure provenant de la déshydratation totale du glycol; puis une portion 160-165° contenant l'alcool, enfin des produits très visqueux qui se déshydratent pendant cette rectification et passent vers 220-230°.

On rectifie à nouveau la portion 160-165° et l'on obtient un liquide qui distille à 162-163° à la pression ordinaire et à 61-62° sous 17 mm.

Ce corps donne une très vive réaction avec le réactif magnésien; il fournit un allophanate qui, après cristallisation dans la benzine, fond à 171°. Ces différents caractères montrent qu'il s'agit d'un alcool et cet alcool est vraisemblablement secondaire, car il distille sans décomposition à la pression ordinaire, au

contraire de son isomère tertiaire. Enfin il donne la réaction de Chancel pour les alcools secondaires.

C'est un liquide incolore, d'odeur menthée différente de celle de l'isomère tertiaire.

Analyse :

Matière = 0,1954 ; $\text{CO}^2 = 0,5382$; $\text{H}^2\text{O} = 0,2164$
d'où

	Trouvé	Calculé
C %	75,12	75
H %	12,39	12,5

J'ai déterminé ses constantes

d'où $d_{4}^{16} = 0,8462$; $n_{D}^{16} = 1,4425$
Réfraction moléculaire $\left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvé} = 40,07 \\ \text{Calculé} = 40,20 \end{array} \right.$

J'ai fait le dosage de l'azote de l'allophanate par la méthode de Dumas :

Matière = 0,1330

Volume d'azote à $27^{\circ} = 16$ centimètres cubes

Pression barométrique = 756 mm.

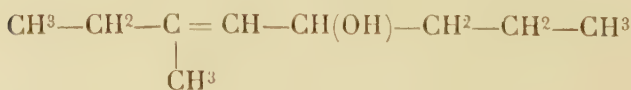
Tension de la vapeur d'eau à $27^{\circ} = 26$ mm. 5

Trouvé N % = 13,14 .

Calculé N % = 13,08

La déshydratation du glycol peut s'effectuer de deux façons différentes, et il peut exister deux formules de cet alcool secondaire ; je l'ai oxydé par le permanganate de potassium, je n'ai trouvé ni formol ni acide formique ; par contre avec l'hypoiodite j'ai eu la réaction de l'iodoforme, ce qui indique la présence d'un groupe isopropyle.

MÉTHYL-3 OCTÈNE-3 OL-5



Cet alcool secondaire a été obtenu comme le précédent par distillation à la pression ordinaire de l'éthyl-1 méthyl-1 propyl-3 triméthylène glycol. Le distillat est constitué par un mélange d'hydrocarbure, d'alcool et de produits visqueux. Par rectification on recueille une portion 181-182°, sous la pression ordinaire.

C'est aussi un liquide incolore d'odeur légèrement menthée.

Analyse :

Matière = 0,1962 ; CO^2 = 0,5486 ; H^2O = 0,2201

d'où

	Trouvé	Calculé
C %	76,24	76,05
H %	12,55	12,67

Ses constantes physiques sont :

$$d_{4}^{13} = 0,8530 ; \quad n_{D}^{13} = 1,4515$$

d'où

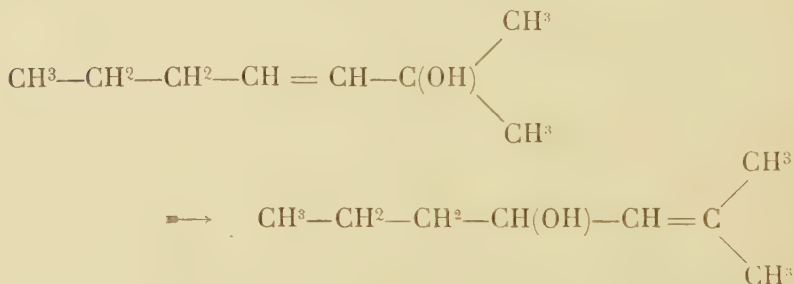
$$\text{Réfraction moléculaire} \left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvé} = 44,87 \\ \text{Calculé} = 44,82 \end{array} \right.$$

Ayant très peu de cet alcool je n'ai pu en déterminer exactement la constitution ; je lui ai attribué la formule précédente par analogie avec le premier terme, mais en fait ce peut être un mélange des trois formes possibles de déshydratation.

CHAPITRE III

ESSAIS D'ISOMÉRISEMENT DES ALCOOLS TERTIAIRES

L'analogie qui existe entre les positions respectives de la double liaison et de l'hydroxyle tertiaire dans mes alcools, et dans les alcools du genre linalol, m'ont amené à penser qu'il serait peut-être possible d'isomériser ces alcools tertiaires pour obtenir leurs isomères secondaires déjà décrits.



Charon, Dupont et Labaume¹, puis Valeur et Luce² ont montré qu'il était facile d'isomériser le phényl vinyl carbinol en alcool cinnamique et inversement, notamment par action d'acide sulfurique dilué.

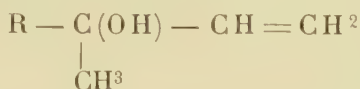
Stephan³ avait déjà signalé que l'oxydation par le mélange sulfo-chromique du linalol fournissait du citral, [c'est-à-dire l'aldéhyde correspondant au géraniol.

1. *Bull. Soc. Chim.*, 1910, t. 7 [4], p. 86.

2. *Bull. Soc. Chim.*, 1920, t. 27 [4], p. 611.

3. *Journ. f. Prakt. Chem.*, 1889, t. 60 [2], p. 248.

Récemment, MM. R. Locquin et Sung Wouseng¹ ont mis en évidence que l'isomérisation des alcools du type :



dont le linalol n'est qu'un cas particulier, était un phénomène tout à fait général. Ces alcools par chauffage avec l'acide acétique 100%, donnent l'alcool primaire isomère.

Mes alcools n'ont pas de groupe $-\text{CH}=\text{CH}^2$ et leur aptitude à la déshydratation rendait les essais d'isomérisation assez délicats. J'ai essayé de les isomériser par action de solutions aqueuses plus ou moins concentrées d'acide sulfurique.

J'ai successivement employé les acides à 30, 40, 50, 60, 70, 80 et 100% à des températures variant de $+4^\circ$ à $+6^\circ$. Comme je disposais de très peu d'alcool, les essais avaient lieu sur 6 grammes de diméthyl α -pentène carbinol. Soixante grammes de solution sulfurique étaient placés dans un becherglass refroidi extérieurement par de la glace pilée; un agitateur mécanique permettait de brasser le mélange. L'alcool tertiaire était ajouté lentement goutte à goutte; la durée d'addition variait de 30 à 35 minutes.

On versait sur la glace, on extrayait à l'éther, on décantait, neutralisait par le bicarbonate de soude, on chassait le dissolvant puis distillait dans le vide.

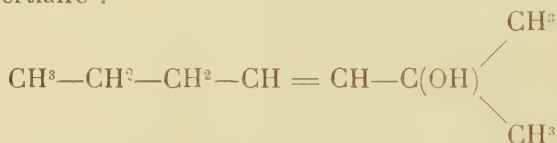
J'ai constaté que les solutions sulfuriques faibles (jusqu'à 50%) déshydrataient l'alcool et donnaient l'hydrocarbure. Les solutions plus concentrées m'ont livré de petites quantités d'un corps distillant entre $128-134^\circ$ sous 15 mm. Ce corps avait un caractère alcoolique, car il donnait une très vive réaction avec l'iodure de méthyle-magnésium, mais d'autre part il absorbait le brome. J'ai pensé avoir affaire à un mélange de glycol et de produits de polymérisation de l'hydrocarbure.

1. *C. R.*, 1922, t. 174, p. 172; Sung Wouseng. Thèse doctorat. Lyon.

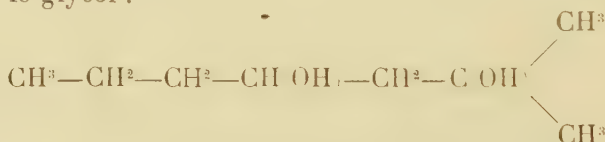
J'ai alors essayé de déshydrater ce produit par distillation à la pression ordinaire ; j'ai obtenu quelques décigrammes d'un liquide bouillant aux environs de 160-165 sous 750 mm. de caractère alcoolique et éthylénique. L'odeur était assez nettement celle de l'alcool secondaire déjà décrit.

Mis en réaction avec de l'isocyanate de phényle, j'ai obtenu de petits cristaux analogues à ceux que donne l'alcool secondaire.

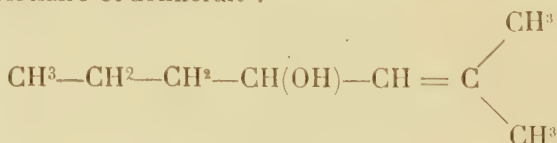
Quoique ces essais n'aient pas entièrement réussi, ils présentent cependant un certain intérêt et c'est pourquoi je les ai décrits. Repris avec de plus grandes quantités d'alcool tertiaire, ils permettraient peut-être d'élucider le mécanisme des isomérisations et de vérifier l'hypothèse de Tiemann¹, c'est-à-dire que l'alcool tertiaire :



s'hydraterait d'abord sous l'action de l'acide sulfurique pour donner le glycol :



Le point d'ébullition du produit isolé à 128-132° sous 15 mm., correspond en effet sensiblement à celui du glycol. Puis la même solution sulfurique agirait comme déshydratant sur l'hydroxyle tertiaire et donnerait :



1. *Berichte Chem. Gesell.*, 1898, t. 31, p. 836.

Cependant, je n'ai pas réussi à produire cette deuxième phase. Ceci s'explique par le fait que dans ce cas l'hydroxylé tertiaire de l'alcool éthylénique¹ et la solution sulfurique qui n'a pas pu déshydrater l'alcool tertiaire, à plus forte raison, ne déshydratera pas le glycol.

Il est probable que dans les alcools du type linalol l'hydroxyle tertiaire du glycol est peu stable, et, que la concentration des solutions nécessaires à l'hydratation est très voisine des concentrations nécessaires à la déshydratation. Ce qui est certain, c'est que l'hydrocarbure diéthylénique qui prend naissance par déshydratation de l'alcool tertiaire sous l'influence des solutions sulfuriques, ne se réhydrate pas pour donner l'alcool secondaire. Il ne semble donc pas intervenir comme phase intermédiaire dans l'isomérisation.

1. L'action de l'anhydride acétique sur le glycol donne en effet un peu de di-acétate, tandis que dans ces conditions l'alcool tertiaire est totalement déshydraté.

CONCLUSIONS

En résumé :

I. J'ai indiqué une nouvelle méthode de préparation de la butylidène-acétone et de son cétol, particulièrement avantageuse, et susceptible d'être étendue à l'obtention d'autres cétones α - β éthyléniques et de leurs cétoles. J'ai étudié l'influence de l'agitation, de la température, des quantités relatives des réactifs, des solvants.

J'ai préparé :

L'heptanol-4 one-2,

et la butylidène-acétone.

En outre, j'ai isolé au cours de ces recherches l'éthyl-2 hexanol-3 al-1 ou dibutanol ; ce corps se polymérise pour donner un dimère.

II. J'ai fait une étude systématique de l'action des composés organo-magnésiens sur la butylidène-acétone. Quel que soit le mode opératoire cette cétone α - β -éthylénique ne donne pas d'addition en 1-4 ; j'ai obtenu des alcools éthyléniques tertiaires, ce sont :

le diméthyl α -pentène carbinol ;

l'éthylméthyl α -pentène carbinol ;

le propyl méthyl α -pentène carbinol ;

le butyl méthyl α -pentène carbinol ;

l'isobutyl méthyl α -pentène carbinol ;

l'isoamyl méthyl α -pentène carbinol ;

lephényl-méthyl α -pentène carbinol.

Ce dernier alcool donne lieu à une réaction de coupure qui, au

contraire de celle étudiée par MM. Grignard et Escourrou, donne une nouvelle cétone contenant le radical introduit dans la molécule par l'opération magnésienne.

Tous ces carbinols sont des liquides d'odeur agréable qui se déshydratent par action des agents d'éthérification.

III. J'ai expliqué la formation de produits de condensation dans la réaction magnésienne. J'ai mis en évidence les propriétés condensantes des alcoolates iodo-magnésiens à l'égard des aldéhydes et des cétones. De plus, j'ai montré que ces alcoolates iodo-magnésiens pouvaient, d'une manière analogue aux alcoolates de magnésium et d'aluminium, réagir avec les aldéhydes pour donner des éther-sels.

IV. J'ai préparé par déshydratation de mes alcools tertiaires des hydrocarbures diéthyléniques ; ces diènes possèdent deux doubles liaisons conjuguées ; ce sont des mélanges des deux formes possibles de déshydratation des alcools, comme l'a montré leur ozonisation ; en outre j'ai dosé l'une de ces formes.

Les formes prépondérantes de ces nouveaux diènes sont :

le méthyl-2 heptadiène-1-3 ;

le méthyl-3 octadiène-2-4 ;

le méthyl-4 nonadiène-3-5 ;

le méthyl-5 décadiène-4-6 ;

le diméthyl-2-4 nonadiène-3-5 ;

le méthène-1-phényl-1 hexène-2.

V. J'ai fait agir les composés organo-magnésiens sur l'heptanol-4 one 2. Cette β hydroxyl cétone donne les glycols correspondants avec des rendements excellents.

J'ai préparé :

le diméthyl-1-1 propyl-3 triméthylène glycol ;

le méthyl-1 éthyl-1 propyl-3 triméthylène glycol ;

le méthyl-1 phényl-1 propyl-3 triméthylène glycol.

Ces glycols sont des liquides incolores d'autant plus visqueux qu'ils sont plus condensés en carbone.

VI. J'ai réalisé la déshydratation partielle de ces glycols par élimination de l'hydroxyle tertiaire. J'ai obtenu des alcools secondaires éthyléniques isomères des alcools tertiaires déjà préparés. Ces alcools distillent sans décomposition à la pression ordinaire et donnent des allophanates.

J'ai préparé :

le méthyl-2 heptène-2 ol-4 ;

le méthyl-3 octène-3 ol-5.

VII. J'ai essayé de passer des alcools tertiaires aux alcools secondaires ; les essais, sans être concluants, sont cependant intéressants au point de vue du mécanisme de la réaction d'isomérisation. Ils semblent montrer en effet qu'il y a d'abord hydratation de la double liaison, suivie d'une déshydratation de la fonction alcool secondaire primitive.

CORPS PRÉPARÉS	P ¹⁶ D'ÉBULLITION	DENSITÉS	INDICES
Butylidène acétone.....	(Eb ₇₅₀ = 156-157 Eb ₇₅₀ = 61-62	d ₄ ¹⁰ = 0,8667	n _D ¹⁰ = 1,4448
Heptanol-4 one-2.....	Eb ₁₂ = 92-94	d ₄ ¹³ = 0,9466	n _D ¹³ = 1,4368
Ethyl-2 hexanol-3 al-1.....	Eb ₆ = 85-87	d ₄ ¹³ = 0,9503	n _D ¹³ = 1,4449
Méthyl-2 heptène-3 ol-2.....	Eb ₁₄ = 62-63°	d ₄ ^{10,5} = 0,8398	n _D ^{10,5} = 1,4416
Méthyl-3 octène-4 ol-3.....	Eb ₁₅ = 74-75°	d ₄ ¹² = 0,8414	n _D ¹² = 1,4390
Méthyl-4 nonène-5 ol-4.....	Eb ₁₅ = 87-88°	d ₄ ^{10,5} = 0,8422	n _D ^{10,5} = 1,4424
Méthyl-5 décène-6 ol-5.....	Eb ₁₄ = 94-95°	d ₄ ^{12,5} = 0,8395	n _D ^{12,5} = 1,4481
Diméthyl-2-4 nonène-5 ol-4.....	Eb ₁₅ = 91-92°	d ₄ ¹⁰ = 0,8364	n _D ¹⁰ = 1,4412
Diméthyl-2-5 décène-6 ol-5.....	Eb ₅ = 82-83°	d ₄ ¹¹ = 0,8382	n _D ¹¹ = 1,4434
Phényl-2 heptène-3 ol-2.....	Eb ₆ = 115-116°	d ₄ ¹⁰ = 0,9614	n _D ¹⁴ = 1,5345
Méthyl-6 tridécatriène-4-6-9 one-8.	Eb ₁₅ = 145-147	d ₄ ¹⁰ = 0,8833	n _D ¹⁰ = 1,4761
Méthyl-2 heptadiène-1-3.....	Eb ₇₄₅ = 129-131	d ₄ ¹³ = 0,7673	n _D ¹³ = 1,4605
Méthyl-3 octadiène-2-4.....	Eb ₇₅₀ = 155-157	d ₄ ¹³ = 0,7817	n _D ¹³ = 1,4626
Méthyl-4 nonadiène-3-5.....	Eb ₇₁₅ = 170-172	d ₄ ¹³ = 0,7873	n _D ¹³ = 1,4595
Méthyl-5 décadiène-4-6.....	Eb ₇₄₂ = 187-189	d ₄ ¹⁴ = 0,7858	n _D ¹⁴ = 1,4603
Diméthyl-2-4 nonadiène-3-5.....	Eb ₇₃₂ = 181-183	d ₄ ¹⁴ = 0,7931	n _D ¹⁴ = 1,4573
Méthène-1 Phényl-1 hexène-2....	Eb ₇₅₀ = 246-248	d ₄ ¹⁵ = 0,9384	n _D ¹⁴ = 1,5422
Méthyl-2heptane diol-2-4.....	Eb ₅ = 98-99	d ₄ ¹¹ = 0,9127	n _D ¹¹ = 1,4405
Méthyl-3 octane diol 3-5.....	Eb ₅ = 111-112	d ₄ ¹¹ = 0,9174	n _D ¹¹ = 1,4473
Phényl-1 méthyl-1 hexane diol-1-3	Eb ₅ = 151-152	d ₄ ¹¹ = 1,021	n _D ¹¹ = 1,5170
Méthyl-2 heptène-2 ol-4.....	Eb ₇₅₀ = 162-163 Eb ₁₇ = 61-62	d ₄ ¹⁶ = 0,8462	n _D ¹⁶ = 1,4425
Méthyl-3 octène-3 ol-5.....	Eb ₇₅₀ = 181-182	d ₄ ¹³ = 0,8530	n _D ¹³ = 1,4515

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	9
PREMIÈRE PARTIE. — Préparation des matières premières.....	19
DEUXIÈME PARTIE. — CHAPITRE I. — Essais de vérification des expériences de Kohler.....	31
CHAPITRE II. — Alcools tertiaires éthyléniques	38
CHAPITRE III. — Sur une réaction de condensation.....	48
CHAPITRE IV. — Hydrocarbures diéthyléniques	53
TROISIÈME PARTIE. — CHAPITRE I. — Action des composés organomagnésiens sur l'heptanol-4 one-2	67
CHAPITRE II. — Déshydratation des glycols.....	73
CHAPITRE III. — Essais d'isomérisation des alcools tertiaires	78
Conclusions.....	83

SECONDE THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

RAYONS D'ÉLECTRICITÉ POSITIVE

LU ET ACCEPTÉ :

Les membres du Jury,

V. GRIGNARD.

R. LOCQUIN.

P. JOB.

VU ET APPROUVÉ :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

G. DEPÉRET.

Vu et permis d'imprimer :

Lyon, 16 juillet 1923.

Le Recteur,

J. CAVALIER.

MACON, PROTAT FRÈRES, IMPRIMEURS.
